

Institut für Reaktorwerkstoffe

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH

des Landes Nordrhein-Westfalen - e. V.

Untersuchungen

an Urannitriden und -carbonitriden

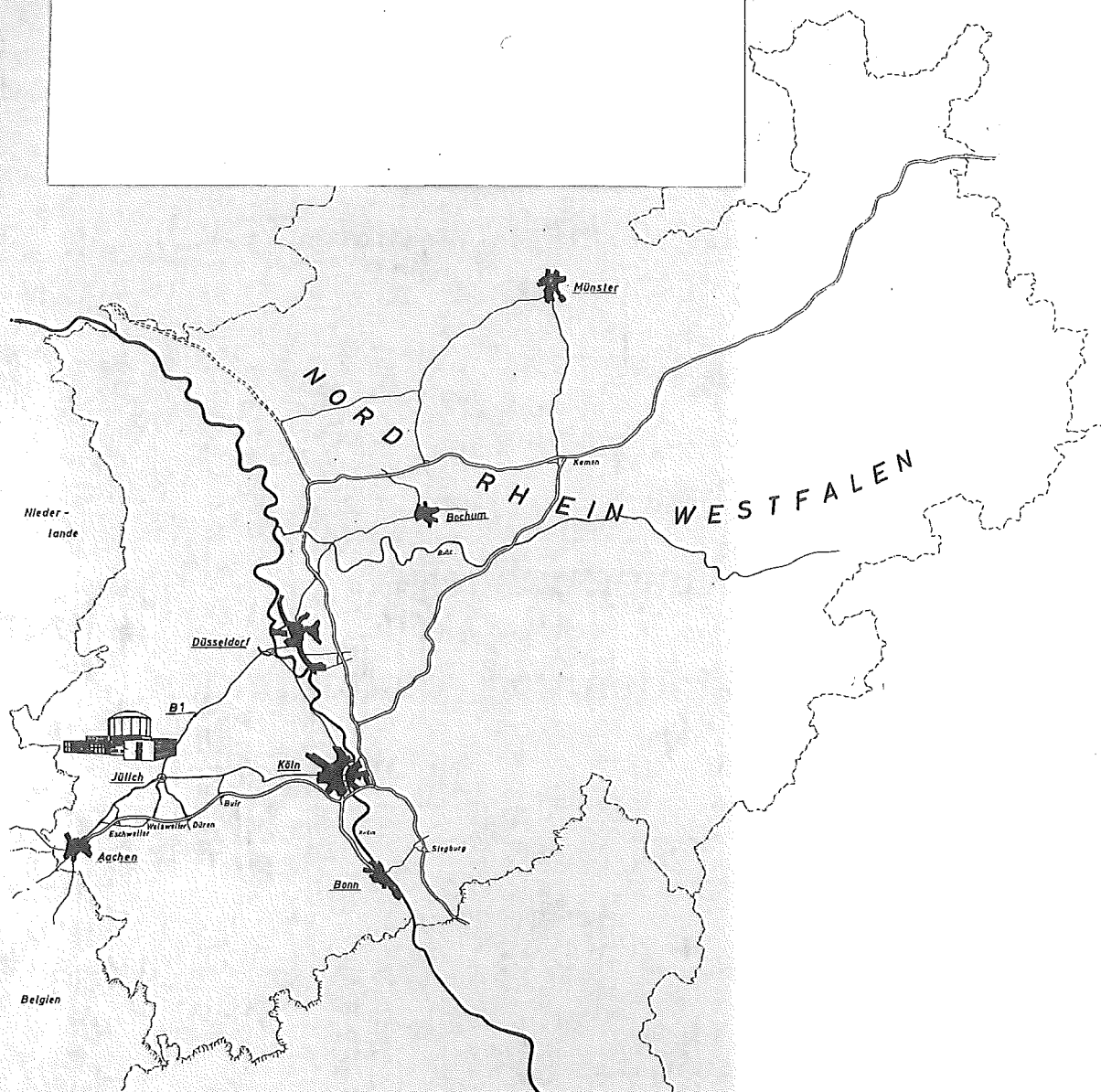
von

A. Naoumidis

Jül - 472 - RW

März 1967

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 472

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 472 - RW

Dok.: Uranium Nitrides
 Uranium Carbonitrides
 Uranium Nitrogen Systems - Phase Equilibria

DK: 661.879.1.41
 661.879.1 : 669.784 : 661.5
 661.879.1 : 661.5 : 669.017.11

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Untersuchungen an Urannitriden und -carbonitriden

von

A. Naoumidis

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
1. <u>E i n l e i t u n g</u>	1
2. <u>Das System U_2N_3 - UN_2</u>	3
2.1 <u>Literaturübersicht</u> -----	3
2.11 Allgemeines	3
2.12 Herstellung	6
2.13 Chemische und physikalische Eigenschaften	7
2.2 <u>Experimenteller Teil</u> -----	9
2.21 Ausgangsstoffe	9
2.22 Apparative Ausrüstung	9
a) Mikro-Sievert-Apparatur; b) Autoklav	
2.23 Herstellung der Urannitride und Messung des N_2 -Druckes im Gleichgewicht	13
2.24 Identifizierung der Reaktionsprodukte	16
a) Röntgenographische Untersuchungen	
b) Chemische Analyse	
2.3 <u>Diskussion der Ergebnisse</u> -----	18
2.31 Thermodynamische Betrachtungen des Gleichgewichts- zustandes	
a) Gleichgewichtsmessungen unterhalb 1 Atm. Stick- stoff	19
b) Gleichgewichtsmessungen mit N_2 unter hohem Druck	24
2.32 Die katalytische Wirkung der Urannitride bei der Synthese des Ammoniaks aus den Elementen	27
2.33 Strukturuntersuchungen im U-N-System	29
3. <u>Das hexagonale Urannitrid</u>	31
3.1 <u>Literaturübersicht</u> -----	31

3.2	Experimenteller Teil	33
3.21	Ausgangssubstanzen	33
3.22	Apparative Ausrüstung	33
3.23	Durchgeführte Versuche	34
3.24	Analysen-Ergebnisse	37
3.3	Diskussion der Ergebnisse -----	38
3.31	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung	38
3.32	Gitterkonstanten der β -Form	39
4.	<u>Das Phasensystem UC-UN-UO</u>	41
4.1	Allgemeines -----	41
4.11	Literaturüberblick	41
4.12	Thermodynamische Betrachtungen	43
4.2	Experimenteller Teil -----	47
4.21	Ausgangsstoffe	47
4.22	Probenvorbereitung	48
4.23	Apparative Ausrüstung	48
	a) Rhodiumrohröfen	48
	b) Graphit-Kurzschlußofen mit TaC-Schutztiegel	49
	c) Modifizierte Sievert-Apparatur mit induktiv- beheiztem Graphittiegel	51
4.24	Identifizierung der Proben	53
	a) Coulometrische Bestimmung des Kohlenmonoxids bzw. -dioxids	53
	b) Gaschromatographische Bestimmung der Ent- gasungsprodukte	54
	c) Kohlenstoff-Bestimmung	54
	d) Bestimmung des überstöchiometrischen Sauer- stoffs in UO_{2+x}	54

e)	Metallographische Untersuchungen	55
4.3	Ergebnisse und Diskussion -----	55
4.31	Die Karburierung von UO_2 im N_2 -Strom	55
4.32	Herstellung von UN bzw. U(C,N) -Mischkristallen aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom	57
a)	Vorversuche im Rhodiumrohröfen	57
b)	Herstellung von UN durch die Reduktion des UO_2 mit C im Stickstoffstrom	60
c)	Herstellung von U(C,N) -Mischkristallen aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom	63
4.33	Herstellung der U(C,N) -Mischkristalle aus UN und Kohlenstoff	
a)	Theoretische Betrachtung	66
b)	Experimentelles und Ergebnis	69
4.34	Reaktion zwischen UC und N_2	75
a)	Theoretische Betrachtung	
b)	Die Geschwindigkeit der Reaktion von UC und Stickstoff	77
c)	Gleichgewichtsmessungen zwischen Stickstoff und einem Gemisch von $\text{U(C,N)} + \text{C}$	78
4.35	Überlegungen für die O_2 -Bestimmung in Urancarbiden durch U(C,N) -Mischkristallbildung	84
a)	Problemstellung	84
b)	Thermodynamische Betrachtung	84
5.	<u>Die Stickstoffbestimmung in keramischen Uranver-</u> <u>bindungen</u>	91
5.1	<u>Literaturübersicht</u> -----	91

5.2	Versuchsbedingungen	92

5.21	Probenvorbereitung	92
5.22	Apparative Ausrüstung	92
	a) Vakuumheißextraktionsverfahren	92
	b) Kjeldahl-Methode	93
	c) Dumasverfahren	93
5.3	Theoretische Betrachtung und Diskussion der	94
	<u>experimentellen Ergebnisse</u>	

5.31	Vakuumheißextraktionsverfahren	94
5.32	Kjeldahl-Methode	98
5.33	Das Dumasverfahren	99
5.34	Vergleich der Ergebnisse	102
6.	<u>Zusammenfassung</u>	105
7.	<u>Literatur</u>	108

1) Einleitung

Die verschiedenen Kernreaktortypen unterscheidet man nach Art des Kühlmittels, dem Brennstoffmaterial (Uran, Thorium und Plutonium), der geometrischen Form und der Umhüllung des Brennstoffes sowie der Art aller übrigen Bauelemente.

In der Reaktorplanung ist eine der entscheidendsten Fragen die nach dem Spaltstoff und der chemischen Verbindung in die er eingesetzt werden soll. Die Reaktorbedingungen erfordern vom Kernbrennstoff eine Reihe von oft sich widersprechenden chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften.

Von einem idealen Kernbrennstoff werden verlangt:

- a) hohe Uran-Dichte, um das Volumen des Reaktors möglichst klein zu halten,
- b) geringe Neutronenabsorption der Elementen-Partner wegen der Neutronenökonomie und der Entstehung unerwünschter Kernreaktionsprodukte,
- c) Phasenstabilität im Arbeitstemperaturbereich, um die physikalischen und mechanischen Eigenschaften zu erhalten,
- d) Rückhaltungsvermögen für Spaltprodukte,
- e) hohe Festigkeit,
- f) kleiner Wärmeausdehnungskoeffizient
- g) große Wärmeleitfähigkeit, um Überhitzung und eventuell örtliche Schmelze zu vermeiden,
- h) hoher Schmelzpunkt sowie Wärmebeständigkeit gegen Zersetzung,
- i) keine Reaktion mit den umgehenden Materialien wie Umhüllungen und Kühlmittel
- k) kubisches Kristallgitter.

Eine Uranverbindung oder -legierung, die alle angeführten

Eigenschaften besitzt, ist nicht bekannt. Bei der heutigen Entwicklung von Kernkraftwerken werden die keramischen Kernbrennstoffe bevorzugt. Dabei nimmt das Urandioxyd (UO_2) eine führende Stellung ein. Seine verhältnismäßig geringe Urandichte und die schlechte Wärmeleitfähigkeit haben als Gegengewicht die geringe Neutronenabsorption des Sauerstoffs (0,4 mbarn), den sehr hohen Schmelzpunkt ($\sim 2800^\circ\text{C}$) und die Verträglichkeit mit Wasser bzw. Wasserdampf. Die meisten bisher gebauten wassergekühlten Kraftwerkreaktoren (Siedewasser- bzw. Druckwasserreaktoren) arbeiten mit Urandioxyd als Brennstoff.

Wegen ihrer Anfälligkeit zur Hydrolyse werden die Urancarbide in diesen Reaktortypen nicht verwendet. Uranmonocarbide eignen sich aber für einen mit flüssigem Metall (z.B. Na) oder organischer Flüssigkeit (z.B. Terphenyl im ORGEL-Projekt, Ispra) gekühlten Reaktor. Urandicarbide kann in gasgeköhlten (mit He) Reaktoren (wie z.B. bei HTGR, der Brennstoff in beschichteten Partikeln, den sog. "coated particles") verwendet werden. Wegen ihrer hohen, fast metallischen Wärmeleitfähigkeit und der hohen Urandichte sind die Urancarbide gegenüber anderen Brennstoffen vorteilhafter.

In letzter Zeit sind auch alle anderen chemischen Verbindungen von Uran, die einen Teil der Voraussetzungen für den Einsatz als Kernbrennstoffe erfüllen, untersucht worden wie z.B. die Nitride, Sulfide, Silizide, Aluminide, Beryllide, Boride (mit B^{11}), Phosphide, Selenide und Telluride. Dabei ist das Uranmononitrid von besonderer Bedeutung. Auch die verschiedenen Mischverbindungen wie z.B. Carbonitride U(C,N) oder Oxycarbonitride U(C,N,O) sind interessant, weil bei ihnen die carbidischen Phasen stabilisiert sind und die Nachteile der reinen Urancarbide wie z.B. die Wasserempfindlichkeit geringer sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen über das Uran-Stickstoff-System sowie über die Mischkristall-Bildung von UN mit UC und dem hypothetischen UO durchgeführt.

Es wurden folgende Systeme untersucht:

- a) der einphasige Bereich $U_2N_3 - UN_2$
- b) die Bildung der β -Phase des U_2N_3 und
- c) das System UN-UC-UO

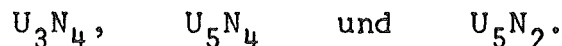
Die verschiedenen Phasen wurden präparativ hergestellt und röntgenographisch und metallographisch untersucht. Weiterhin wurden Stickstoffgleichgewichtsdrucke dieser Phasen als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung gemessen und aus diesen Messungen die thermodynamische Größe ΔG , ΔH und ΔS der Bildung der verschiedenen Phasen berechnet. Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen wurde durch eine während dieser Arbeit modifizierte N_2 - Analyse bestimmt.

2) Das System U_2N_3 - UN_2

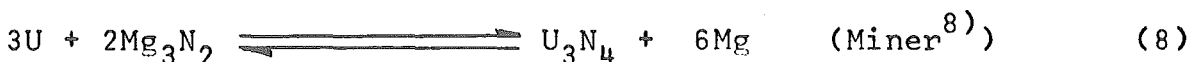
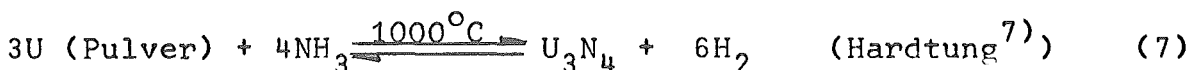
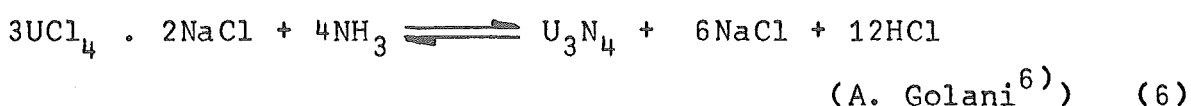
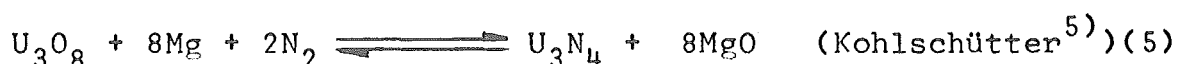
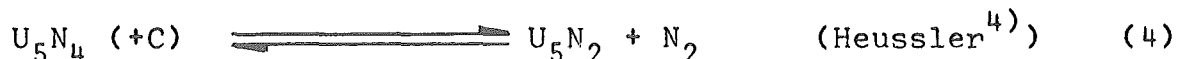
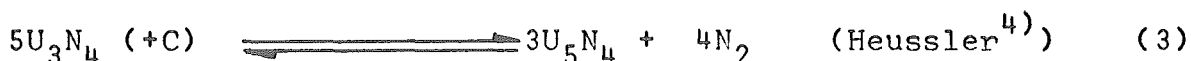
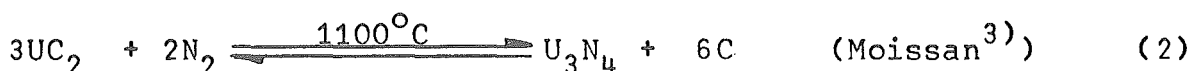
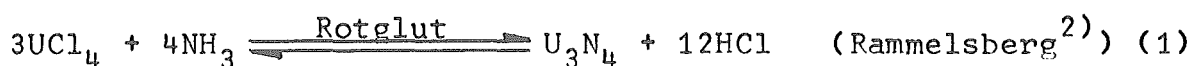
2.1 Literaturübersicht

2.11 Allgemeines

Das Uran-Stickstoff-System wurde erst seit dem zweiten Weltkrieg systematisch untersucht. Frühere Arbeiten auf diesem Gebiet von Rammelsberg, Moissan, Kohlschütter und anderen sind dadurch überholt. Einen gesamten Literaturüberblick bis zum Jahre 1936 gibt "Gmelins Handbuch" ¹⁾. Zu dieser Zeit glaubte man, folgende Urannitride zu kennen:



Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, eine Erklärung dafür zu finden, wie diese falschen Ergebnisse zustande kamen. Es ist anzunehmen, daß bei den damaligen Untersuchungen die Produkte nicht frei von Verunreinigungen waren. Zur Herstellung der Urannitride wurden folgende Reaktionen benutzt:



Die Fehlerquelle in der Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte liegt vermutlich in der Anwesenheit von fremden Elementen. Nur Reaktion (1) und (7) können reine Produkte liefern. Bei der Reaktion (1) treten aber durch den hohen Dampfdruck des Urantetrachlorides erhebliche Verluste auf, während bei der Reaktion (7) das Ausgangsmaterial (Uranpulver) wegen seiner Luftempfindlichkeit nicht sauerstofffrei sein konnte. Die Produkte der Reaktion (3) und (4) sind chemisch analysiert worden. Dabei wurde vorausgesetzt, daß gefundener Kohlenstoff als UC_2 gebunden vorlag. Es ist heute anzunehmen, daß diese Produkte Glieder der UC-UN-Mischkristallreihe sind. Dazu kommt, daß die N_2 -Bestimmung nach Kjeldahl - wie sie von o.g. Autoren benutzt wurde - zu niedrige Werte liefert.

Nach heutiger Kenntnis bildet Uran drei Nitride, deren Zusammensetzung, Kristallstruktur und thermisches Verhalten in Tabelle (1) zusammengestellt sind.

Die α -Phase des U_2N_3 hat Mn_2O_3 -Struktur. Sie entsteht aus dem Fluorit-Typ des UN_2 durch gesetzmäßige Entfernung von 25 % der Stickstoffatome¹⁶⁾. Die restlichen Atome verschieben sich; in-

Tabelle 1

Phase	Kristallstruktur	Typ	Gitter- konstante	Röntgen- dichte	Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt
			Å	g/cm ³	°C
UN	kub.fl.zentr.	NaCl ⁹⁾	4,8892 ¹⁰⁾ ± 0,0005	14,315	2850 + 50 ^{11),12)} bei 2,5 Atm N ₂
α-U ₂ N ₃	kub.r.zentr.	Mn ₂ O ₃ ⁹⁾	10,678 ⁹⁾ ± 0,005	11,24	1350 ¹²⁾ Zers.
β-U ₂ N ₃	hexagonal dicht. Packung	La ₂ O ₃ ¹³⁾	a=3,700 ¹⁴⁾ c=5,847	12,44	1350 ¹⁵⁾ Zers.
UN ₂	kub.fl.zentr.	CaF ₂ ⁹⁾	5,31 ⁹⁾	11,72	nicht untersucht

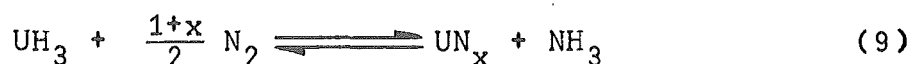
folgedessen bilden sich neue Kristallebenen, die im Röntgendiagramm Nebenreflexe verursachen, so als ob die Kristallsymmetrie erniedrigt wurde. In Wirklichkeit aber verdoppelt sich nur die Gitterkonstante der Fluoritstruktur.

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ löst oberhalb 400°C Stickstoff und bildet ein Produkt mit der Zusammensetzung $\text{UN}_{1,5+x}$, die vom Stickstoffdruck und der Temperatur abhängt. Dieser Übergang von $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ zu UN_2 ohne Phasenumwandlung läßt vermuten, daß sich die thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften sowie der Kristallgitteraufbau mit der Zusammensetzung kontinuierlich ändern. Messungen des N_2 -Zersetzungsdruckes und der magnetischen Eigenschaften bestätigen diese Vermutung.

Die hexagonal dichteste Packung der $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ -Phase erlaubt allerdings keine weitere Aufnahme von N_2 in das Kristallgitter; dadurch scheint sie genau der Zusammensetzung U_2N_3 zu entsprechen.

2.12 Herstellung

Reine Urannitride, frei von anderen Phasen, kann man nur aus den Komponenten herstellen. Massives Uran reagiert sehr langsam mit Stickstoff. Die Reaktionskinetik wurde zuerst von M.W. Mallet und A.F. Gerds¹⁷⁾ untersucht. Die N_2 -Absorption pro Flächeneinheit folgt einem parabolischen Zeitgesetz. Die Reaktionskonstante wurde unter 770°C (Umwandlungspunkt $\beta\text{-Uran} \rightleftharpoons \gamma\text{-Uran}$) zu $k = 202 \exp(-25.500/RT)$, oberhalb 770°C zu $k = 3,95 \exp(-15.100/RT)$ gemessen. Daraus folgt, daß massives Uran mit N_2 sehr langsam reagiert und man sehr lange Zeit braucht, um homogene Produkte zu bekommen. Durch Hydrierung bei 250°C kann massives Uran in ein sehr feines Hydridpulver überführt werden¹⁸⁾, das sich unter Vakuum bei $300^\circ - 350^\circ\text{C}$ leicht wieder zersetzt. Auf diese Weise läßt sich ein sehr aktives und vor allem sauerstofffreies Urannpulver herstellen, das bei $500^\circ - 800^\circ\text{C}$ mit N_2 in einigen Stunden vollständig zu höheren Urannitriden umgesetzt wird¹⁹⁾. Durch die Reaktion



kann man am leichtesten und bei sehr niedrigen Temperaturen die höheren Nitride herstellen. In 30 Min. schon bildet sich bei 350°C ein Nitrid der Zusammensetzung $UN_{1,70}$, während durch Verwendung von dehydriertem Uran-Pulver nach der Reaktion



erst nach 6 - 8 Stunden bei 600°C diese Zusammensetzung erreicht wird.

Allgemein bildet sich durch Einwirkung von N_2 bzw. NH_3 bei Temperaturen zwischen 400° - 1200°C nach der Gleichgewichtseinstellung ein Nitrid mit der Zusammensetzung zwischen $UN_{1,75}$ und $UN_{1,50}$ ^{9), 12), 19)}. Bei 1100° - 1500°C unter Vakuum oder im Argonstrom zersetzen sich alle höheren Urannitride bis zum Uranmononitrid (Zusammenfassender Literaturüberblick siehe bei F. Thümmeler, G. Ondracek und K. Dalal²²⁾).

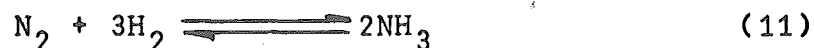
Die Geschwindigkeit der Reaktion (10) bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Korngröße des Uran-Pulvers wurde von C. Moreau und J. Philippot²⁰⁾ untersucht. Daraus geht hervor, daß ein Pulver mit 4 μ Korngröße bei 500°C am schnellsten nitriert wird. Das über das Hydrid hergestellte Uranpulver hat etwa diese Korngröße. Dabei ist allerdings zu beachten, daß beim Erhitzen von Uran-Pulver auf 600° - 650°C bereits eine Sinterung stattfindet, die eine wesentliche Verkleinerung der aktiven Oberfläche verursacht. A.F. Bessonov und W.G. Wlassov²¹⁾ haben ebenfalls die Kinetik der Nitrierung des metallischen Urans durch N_2 untersucht. Aus der Ähnlichkeit der kinetischen Charakteristiken für Oxydation und Nitrierung schließen sie, daß eine UO_2 -Schicht auf dem Metall die Aktivierungsenergie für die Nitrierung erniedrigt; durch Diffusion des Sauerstoffs in das Metall wird das Kristallgitter zerstört.

2.13 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Urannitride sind empfindlich gegen Oxydationsmittel. In der Luft verbrennen sie bereits bei 250°C. Sauerstoff, Kohlen-

dioxid, Wasserdämpfe und andere sauerstoffhaltige Gase reagieren bei $600^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ sofort mit ihnen ³⁴⁾. Man nutzt diese Eigenschaft der Urannitride zur Höchstreinigung von Gasen und vor allem von N_2 aus ²³⁾.

Es zeigte sich aber später ^{23a)}, daß die Urannitride gegen einige Verunreinigungen passiv sind und daß der Sauerstoff sowie seine Verbindungen nur bis zu einer bestimmten Höchstkonzentration vorliegen dürfen. Gegen Wasserstoff sind diese Nitride inaktiv. Die Bildung von Ammoniak im H_2 -Strom bei $500^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$, die mit der Zeit abklingt, ist nicht auf die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs zurückzuführen, sondern auf die thermische Zersetzung der höheren Urannitride. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist bei diesen Temperaturen schon sehr ungünstig, so daß eine Reduktion der Urannitride durch Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak thermodynamisch nicht möglich ist. Haber und Greenwood ²⁴⁾ fanden, daß Urancarbid katalytische Eigenschaften

für die Ammoniak-Synthese besitzt. Der Kontaktstoff war nach seiner Verwendung stickstoffhaltig; wir wissen heute, daß das Urancarbid unter der Einwirkung des Stickstoffs zu einem höheren Urannitrid umgewandelt worden war. Der mögliche Mechanismus dieser Reaktion wird in Kapitel 2.42 diskutiert.

Die Beständigkeit der Urannitride gegen Wasser, nicht oxydierende Säuren und Laugen ist sehr gut. HNO_3 , H_3PO_4 , HClO_4 lösen sie unter Bildung von NH_3 und N_2 .

Die höheren Nitride sind nicht temperaturbeständig. Sie zersetzen sich im Vakuum schon bei $500^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ bis zum U_2N_3 . Diurantrinitrid zersetzt sich bei $1000^{\circ} - 1300^{\circ}\text{C}$ unter Vakuum weiter zu Uranmononitrid. Diese Eigenschaft nutzt man für eine der wichtigsten UN-Herstellungsmethoden aus ²²⁾.

W. Trzebistowski und Mitarbeiter ¹⁴⁾, ²⁵⁾ sowie R. Didchenko und F. P. Gortsema ²⁶⁾ haben das magnetische Verhalten sämtlicher Urannitride studiert. Danach ist die β -Phase des U_2N_3 , d.h. des hexagonal-kristallisierten Diurantrinitrides, ferro-

magnetisch. Die Weiss-Konstante liegt für ein Gemisch von 70 % β - U_2N_3 und 30 % α - U_2N_3 bei + 160, während sie bei reinem α - U_2N_3 mit $\text{N} : \text{U} = 1,55$ bei + 15 liegt. Uranmononitrid ist stark antiferromagnetisch mit - 310, wahrscheinlich wegen der Kopplung des Elektronenspins der ungepaarten Elektronen der 5 f und 6 d Elektronenschale vom Uran.

2.2 Experimenteller Teil

2.21 Ausgangsstoffe

- a) Geschmolzenes nuklearreines Uran der Firma NUKEM (Hanau) wurde durch HNO_3 1:1 von der Oxydschicht befreit, ausreichend mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Stücke (ca. 1 g) wurden in Quarzröhrchen gewogen, die einseitig geschlossen und an der offenen Seite mit Quarzwolle abgedichtet waren. In der Tabelle 2 (Kap. 2.24 b III) ist ein typisches Analyseergebnis für nuklearreines Uran aufgeführt.
- b) Spezialargon, nachgereinigter Wasserstoff und Stickstoff der Firma Griesheim AG (Köln-Knapsack) mit einem Höchstgehalt an Sauerstoff von $5 \cdot 10^{-4}$ % wurden ohne Nachbehandlung für unsere Untersuchungen benutzt. Von einer weiteren Reinigung durch Cu, MgClO_4 und P_2O_5 haben wir abgesehen, da die Gase dann wegen des großen apparativen Aufwandes und der damit verbundenen unkontrollierbaren Undichtigkeiten keinen definierten Reineitsgehalt mehr haben.

2.22 Apparative Ausrüstung

a) Mikro-Sievert-Apparatur

Für die Herstellung der Urannitride und die thermodynamischen Messungen des Zersetzungsdruckes wurde eine modifizierte Sievert-Glasapparatur ¹⁷⁾ gebaut. In Abb. (1) ist sie schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei voneinander unabhängigen geschlossenen Systemen und einem Vakuumteil. Das doppelwandige Reaktionsrohr wurde aus Quarz hergestellt.

Das innere Rohr gehört zu dem Reaktionssystem.

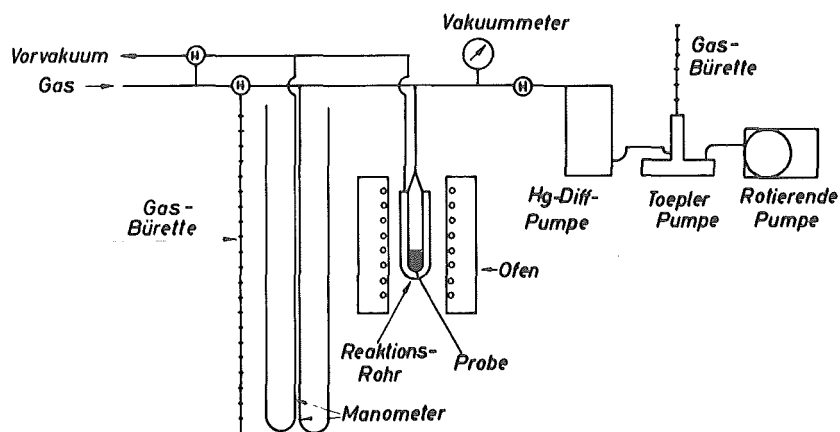


Abb. (1) Schematische Darstellung der modifizierten Sievert-Apparatur mit dem dazugehörigen Pumpsystem.

In dem äußeren Rohr können fast dieselben Bedingungen (Gasart und Druck) wie in dem inneren hergestellt werden. Dies war erforderlich, da die Luftdurchlässigkeit des Quarzglas über 800°C schon leicht meßbar ist. Durch diesen Aufbau kann man auch bei 1000°C ohne merkliche Oxydation der Reaktionsprodukte arbeiten. Nach einer sorgfältigen Entgasung beträgt die Leckrate des Reaktionssystems bei Zimmertemperatur $1 \cdot 10^{-8}$ Torr.lit/sec. bei 1000°C $1 \cdot 10^{-7}$ Torr.lit/sec. Ein Widerstandsofen dient zum Erhitzen der Probe bis zu 1100°C . Durch einen Regler mit thermischer Rückführung läßt sich die Temperatur der Probe auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant halten. Da der Ist-Wert des Reglers die Temperatur im Ofen außerhalb des Reaktionsrohres zeigt, wurde das Temperaturmeßinstrument durch Messungen direkt an der Probe mit Hilfe eines Pt Rh-Pt-Thermoelementes geeicht. Das Reaktionssystem ist durch Vakuumschläuche einerseits mit einer Gasburette (25 ml gesamtes Volumen, 0,05 ml Teilung), andererseits mit dem Pumpensystem verbunden. Der Druck ist mit Hilfe

eines geschlossenen Hg-Manometers zwischen 1 und 1000 Torr mit einem Ablesefehler von $\pm 0,4$ Torr meßbar. Ein Kompressions-Manometer (Vakuskop der Firma "Leybold") dient zu Druckmessungen zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und 3 Torr (Genauigkeit $\pm 10 \%$).

Das Pumpensystem besteht:

- I aus einer Hg-Dampfstrahlpumpe mit einem Endvakuum besser als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr,
- II aus einer Toepler-Pumpe der Firma "Ströhlein" (Düsseldorf), die zur volumetrischen Bestimmung der aus dem Reaktionssystem abgepumpten Gasmenge dient und eine Gasbürette mit 10 ml Gesamtvolumen und 0,05 ml Teilung besitzt,
- III aus einer rotierenden Ölpumpe, die entweder direkt als Vorpumpe der Hg-Diffusions-Pumpe dient oder die Toepler-Pumpe treibt.

Das Reaktionsvolumen wurde mit der Gasbürette geeicht. Es betrug ca. 40 ml. Wie aus Abb. (1) hervorgeht, befindet sich ein Teil davon (Heisses Volumen V_H) unter Ofentemperatur, ein anderer unter Zimmertemperatur (Kaltes Volumen V_K). Der Zwischenraum besitzt einen unbekannten Temperaturgradienten. Zur Bestimmung der jeweiligen Molzahl eines Gases kann man annehmen, daß das Volumen des Reaktionsraumes (V_S) nur in zwei Volumina V_H und V_K unterteilt ist, die man für jede Ofentemperatur bestimmen muß.

Es muß also für jede Temperatur gelten:

$$V_{H_i} + V_{K_i} = V_S \quad [1]$$

wobei V_S das gesamte Volumen des Reaktionssystems bedeutet. In Wirklichkeit muß aber noch ein anderes Volumen (V_{CAP}) in der Berechnung berücksichtigt werden. V_{CAP} ist das Volumen der Manometerkapillare, gemessen von einem willkürlich festgelegten Nullpunkt aus bis zum Quecksilberspiegel. Seine Größe ist dem Druck proportional.

Also ist:

$$V_S = V_H + (V_K + V_{CAP_i}) \quad [2]$$

V_H und V_K kann man folgendermaßen bestimmen: Das Reaktionsrohr wird zuerst bei einer Temperatur T_H unter Vakuum erhitzt. Dann läßt man mit der Gasbürette eine genau bestimmte Menge V_B ein. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts (3-5 min) liest man einen Druck P_S ab. Aus der Gleichung

$$V_H = (V_S - V_B \cdot \frac{P_{BAR}}{P_S} + V_{CAP}) \cdot \frac{T_H}{T_H - T_K} \quad [3]$$

kann man das V_H und aus Gleichung [2] das V_K der Apparatur für eine bestimmte Ofentemperatur errechnen.

P_{BAR} = Barometerdruck.

Es hat sich gezeigt, daß V_H nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängt. Abb. (2) zeigt diese Abhängigkeit, die bei einer Eichung des Systems bestimmt wurde.

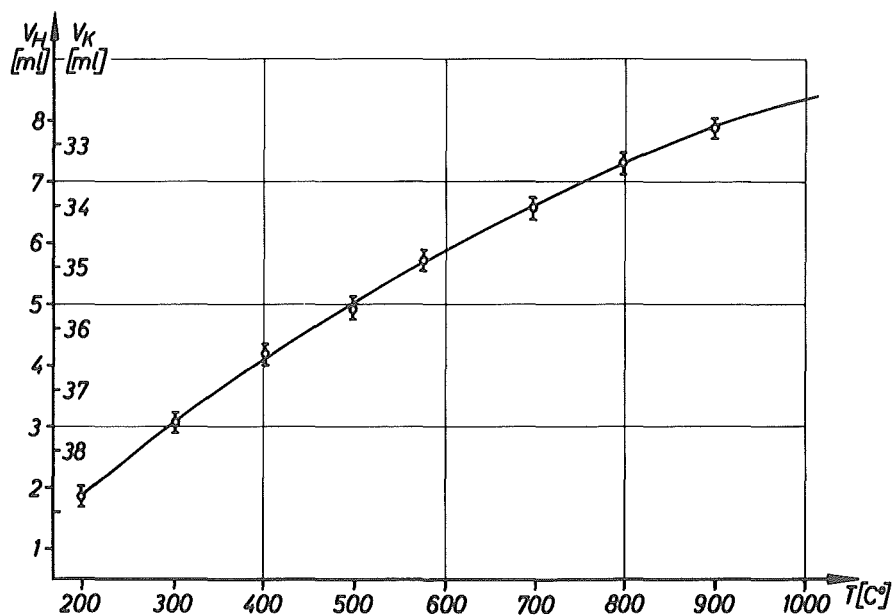


Abb. (2) Temperaturabhängigkeit des Heissen und Kalten Volumens (V_H und V_K) bei einer Versuchsanordnung.

Für die genaue Eichung des V_H , V_K und V_S ist das Volumen der Probe im Reaktionsrohr zu berücksichtigen. Wir ersetzen dieses Volumen durch dasselbe einer Pt-Rh-Legierung und berücksichtigten das jeweilige Gewicht des Urans und die theoretische Dichte des Diurantrinitrides (röntgenographische Dichte = $11,28 \text{ g/cm}^3$).

b) Autoklav

Für Experimente mit höheren Stickstoffdrücken wurden zwei Autoklaven der Firma "Andreas Hofer" (Mühlheim/Ruhr) mit Belastbarkeiten von 60 atü bei 800°C bzw. 200 atü bei 350°C verwendet. In Abb. (3) ist der apparative Aufbau schematisch dargestellt. Die pulverförmige Probe wurde wie in der Sievert-Apparatur in ein Quarzröhrchen gefüllt. Bei Zimmertemperatur wurde der Autoklav mit einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe mehrmals evakuiert und mit nachgereinigtem Stickstoff geflutet; danach war der N_2 -Reinheitsgrad im Autoklav derselbe wie in der Stahlflasche. Anschließend wurde der Autoklav bis zu einem bestimmten Stickstoffdruck gefüllt und durch einen Widerstandsofen erhitzt.

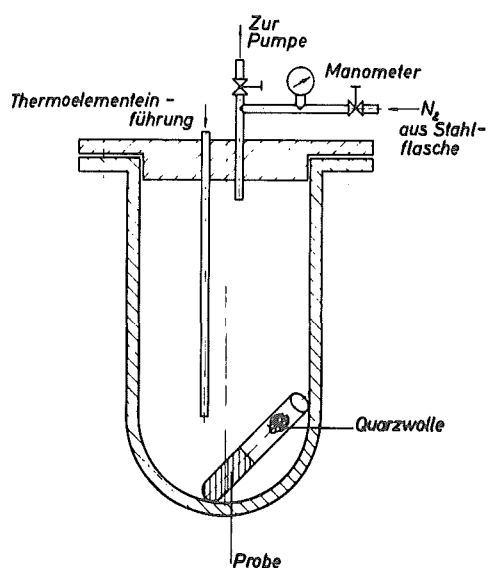


Abb. (3) Vorrichtung für die Hochdruckexperimente

2.23 Herstellung der Urannitride und Messung des N_2 -Druckes im Gleichgewicht

a) Herstellung der höheren Urannitride

Das massive Uran wurde unter Zwischenbildung von UH_3 zu Uran-

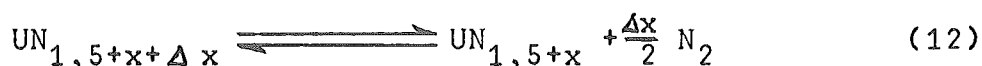
pulver umgewandelt ¹⁸⁾. Bei 250° - 260°C reagiert massives Uran verhältnismäßig schnell mit H₂, wobei sich stöchiometrisches UH₃ bildet. Das reagierte H₂-Volumen entsprach in allen unseren Versuchen 99 % des theoretischen Wertes. Das restliche Uran (1 %) ist hauptsächlich mit O₂ daneben mit Spuren von C, N₂, Si, S verbunden und kann daher mit Wasserstoff nicht mehr reagieren. Wir haben also nachher nicht mehr mit dem ursprünglichen Gewicht des Urans, sondern mit 99 % davon gerechnet. Der Zersetzungsdruck des UH₃ erreicht bei 430°C 1 Atm. Bei dieser Temperatur sintert das sehr aktive U-Pulver bereits etwas. Deshalb wurde das UH₃ 60 min. lang bei 300°- 310°C im Vakuum zersetzt (p_{H_2} von UH₃ in 300°C ist 20 Torr). Das Ende der Zersetzung ist am Druck ($1 \cdot 10^{-6}$ Torr) zu erkennen; daß die Zersetzung unter diesen Bedingungen vollständig ist, hat eine zweite Hydrierung bewiesen. Es wurde genau die gleiche Menge Wasserstoff absorbiert wie bei der ersten Hydrierung.

Eine Hydrierung des aus UH₃ entstandenen Uranpulvers findet bereits bei Zimmertemperatur statt; sie ist stark exotherm und verläuft quantitativ. Der Zersetzungsdruck von UH₃ beträgt bei 20°C nur einige 10^{-6} Torr.

Auf das dehydrierte UH₃ haben wir Stickstoff unter 1 Atm Druck einwirken lassen. Die Reaktion beginnt ab 300°C, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein und wird nach einigen Minuten praktisch null. Bei 400°C läuft die Reaktion wesentlich schneller und ist nach 48 Stunden beendet. Die gebundene Stickstoffmenge entspricht der Formel UN_{1,75}. Andere Uran-Stickstoffverbindungen mit kleineren N:U-Verhältnissen sind unter niedrigeren N₂-Drucken und höheren Temperaturen hergestellt worden. Die Zusammensetzung wurde aus der Differenz der in die Apparatur eingeführten Stickstoffmengen und dem Stickstoffgleichgewichtsdruck errechnet. Zur Herstellung homogener Präparate mußten die Gleichgewichtsbedingungen je nach Temperatur noch zusätzlich 1 - 3 Stunden beibehalten werden.

b) Gleichgewicht zwischen Nitrid und Stickstoff

In der Reaktion



hängt der N_2 -Druck im Gleichgewicht nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung (x) ab. Man muß also im Gleichgewicht außer P und T auch die Zusammensetzung der festen Phase bestimmen. Wenn man das Nitrid im geschlossenen System erhitzt, steigt der Druck nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz an; außerdem bewirkt die thermische Zersetzung des Nitrides eine Druckerhöhung, so daß sich die Zusammensetzung des Nitrides mit der Temperatur ändert. Man kann aber in jedem Moment das Gasvolumen V_{STP} aus Druck und Temperatur nach folgender Formel errechnen.

$$V_{i\text{STP}} = \left[\frac{P_i \cdot (V_K + V_{\text{CAP}})}{T_K} + \frac{P_i \cdot V_H}{T_H} \right] \frac{273}{760} \quad [4]$$

Aus ΔV kann man die Änderung der Zusammensetzung (Δx) mit Hilfe der Formel

$$\Delta x = - \frac{\Delta V_{i\text{STP}} \cdot 3}{V_{\text{H}_2}} \quad [5]$$

bestimmen, wobei V_{H_2} das Volumen des bei Hydrierung absorbierten Wasserstoffes und x^2 das $\text{N} : \text{U}$ - Verhältnis ist.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen wurde zuerst $\text{UN}_{1,75}$ - wie schon beschrieben - hergestellt und die Apparatur unter ca. 1 Atm. N_2 -Druck geschlossen. Dann wurde die Temperatur stufenweise von 400 - 1000°C gesteigert und jeweils nach Einstellung des Gleichgewichts der Druck gemessen. Bei höheren Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht durch größere Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich schneller ein. Bei 400°C dauert der Vorgang ca. 6 Stunden, bei 1000°C nur etwa 10 - 15 Minuten. Danach erniedrigten wir die Temperatur stufenweise wieder und verglichen die Messungen. Die Übereinstimmung war zufriedenstellend. Die Gleichgewichtsmessungen unter hohen N_2 Drucken haben wir mit den o. g. Autoklaven durchgeführt. Da aber das

+) V_{STP} = Gasvolumen bei 760 mm Hg Druck und 0°C Temperatur gemessen.

Volumen der Autoklaven, die uns zur Verfügung standen, 1 lit betrug, konnten wir die Gleichgewichtszusammensetzung nicht wie in der Glasapparatur aus der Druckänderung ermitteln.

Die Elementaranalyse zur Bestimmung der Zusammensetzung setzt voraus, daß das Produkt nach der Abkühlung identisch mit dem im Gleichgewichtszustand ist. Um die Abkühlungsgeschwindigkeit zu ermitteln, die für diese Forderung nötig ist, kühlten wir in der Mikro-Sievert-Apparatur Nitride, die sich bei 700°C im Gleichgewicht mit 1 Atm N₂-Druck befanden, verschieden schnell auf Zimmertemperatur ab. Es hat sich herausgestellt, daß, sobald der Abkühlungsvorgang zwischen 700°C und 400°C nicht länger als 10 min dauert, das Präparat praktisch unverändert bleibt. Mit dieser Geschwindigkeit wurde auch im Autoklaven abgekühlt. Die Zusammensetzung der Produkte wurde nach dem Versuch gravimetrisch und durch N₂-Bestimmung erhalten.

2.24 Identifizierung der Reaktionsprodukte

a) röntgenographische Untersuchungen

Alle Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch untersucht. Dazu stand eine Röntgenanlage (Mikro 111 der Firma C.H.F. Müller, Hamburg) mit Goniometer und einer Debye-Scherrer-Kamera zur Verfügung. Für die Belichtung der Probe wurde Ni-gefilterte Cu-Strahlung benutzt. Die Debye-Scherrer-Kamera hat 57,3 mm Durchmesser und diente zur qualitativen Identifizierung der verschiedenen Phasen. Der Abstand zwischen $\theta = 0^\circ$ (durchgehender Strahl) und $\theta = 180^\circ$ (reflektierter Strahl) auf dem Film beträgt 90 mm. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch diffraktometrische Messungen, die auch die Feststellung der Intensitätsunterschiede der einzelnen Reflexe zuließen. Hierbei wurde als Eichstandard NaCl bzw. Cu-Pulver zugemischt. Die Werte der Reflexionswinkel wurden auf die Reflexe des Eichstandards bezogen und die berechnete Gitterkonstante in ein Diagramm gegen $\cos^2 \theta$ aufgetragen. a_0 wurde durch Extrapolation dieser Werte auf 90°

bestimmt.

b) Chemische Analyse

I. N_2 -Bestimmung

Da das Kjeldahl- bzw. Dumasverfahren für die Urannitride direkt nicht geeignet ist, wurden entsprechende Versuche zu ihrer Abänderung durchgeführt, über welche wir im letzten Kapitel (5) dieser Arbeit berichten.

II. O_2 -Bestimmung

In Urannitriden und Carbonitriden wurde der Sauerstoff durch Heißextraktion-Trägergasverfahren ²⁸⁾ bestimmt.^{†)} Die Probe wurde unter Argon in kleine Kapseln aus Silberstahl gefüllt, die wegen ihres geringen Gehaltes an Sauerstoff und dessen homogener Verteilung im Material als Probenbehälter gut geeignet waren. Bei $1700^\circ C$ wurden die Behälter mit Hilfe eines Magneten in ein mit Kohlenstoff gesättigtes Co-Bad eingebracht und die Temperatur auf $2000^\circ C$ erhöht. Der Sauerstoff wurde als CO mit dem Trägergas aus dem Reaktionstiegel transportiert, durch Schütze-Reagenz (J_2O_5 auf Kieselgel) zu CO_2 oxidiert und anschließend coulometrisch titriert.

III. Die Bestimmung der Spuren-Elemente

Die quantitative Bestimmung der Metallverunreinigungen in Uran und Uran-Verbindungen wurde spektroskopisch (über Schwärzungsmessungen nach der Methode von B.F. Scribner und H.R. Mullin durchgeführt ²⁹⁾). Ein typisches Analysenergebnis ⁺⁺⁾ für ein Urannitrid zeigt die Tab. 2.

†) Herrn Dipl. Chemiker J. Rottmann danke ich für die Durchführung der Sauerstoffbestimmung.

++) Herrn Dipl. Physiker D. Lummerzheim danke ich für die spektroskopische Bestimmung der Spurenelemente.

Tabelle 2

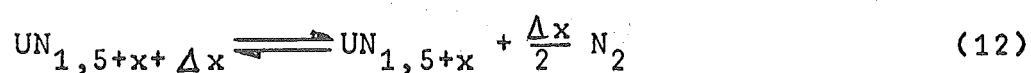
Quantitative Analyse eines Urannitrides

Element	Konzentration (ppm)	Element	Konzentration (ppm)	Element	Konzentration (ppm)
Gd	< 0,04	Mn	3	Ca	50
B	< 0,08	Ti	10	Al	40-70
Eu	< 0,04	W	< 2	P	5-15
Cd	< 0,07	V	6	Si	50
Li	< 0,1	Ni	5-8	Mg	3
Dy	< 0,1	Cu	2	Na	18,5
Ir	< 1	Cr	2	Zr	10
Hg	< 1	As	< 1	Pb	< 1
In	< 0,5	Fe	50-100	F	< 2
Er	< 0,08	Th	50	C	100-200
Cl	12	Mo	2	O	500-700
Co	< 1	Zn	< 20	N	86300
Ag	< 0,05	S	20		

2.3 Diskussion der Ergebnisse

2.31 Thermodynamische Betrachtungen des Gleichgewichtszustandes

Wie bereits betont, werden die höheren Nitride des Urans durch Temperaturerhöhung zersetzt. Bei Abkühlung nehmen sie den abgespaltenen Stickstoff wieder auf.



Nach dieser reversiblen Reaktion (12) entspricht jede Temperatur einem bestimmten N_2 -Druck im Gleichgewicht. Bei gleicher Temperatur aber ist der Zersetzungsdruck des Stickstoffs von der Größe x abhängig. Es gilt

$$\Delta G^\circ [\text{UN}_{1,5+x}] + \frac{\Delta x}{2} RT \ln p_{\text{N}_2} = \Delta G^\circ [\text{UN}_{1,5+x+\Delta x}] \quad (6)$$

daraus folgt

$$RT \ln p_{N_2} = - \frac{\Delta G^\circ_{[UN_{1,5+x}]} - \Delta G^\circ_{[UN_{1,5+x+\Delta x}]}}{\Delta x/2} \quad [7]$$

Im Gleichgewicht aber geht $\Delta x \rightarrow 0$ und es wird

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta G^\circ_{[UN_{1,5+x}]} - \Delta G^\circ_{[UN_{1,5+x+\Delta x}]}}{\frac{\Delta x}{2}} = \Delta G^\circ_{(x)} \quad [8]$$

daraus erhält man

$$RT \ln p_{N_2} = - \Delta G^\circ_{(x)} \quad [9]$$

wobei $\Delta G^\circ_{(x)}$ die freie Enthalpie der Reaktion (12) bei $\Delta x \rightarrow 0$ ist. Mit anderen Worten: $\Delta G^\circ_{(x)}$ ist die freie Lösungsenthalpie des Stickstoffs in der Phase $UN_{1,5+x}$ ohne Änderung der Zusammensetzung.

a) Gleichgewichtsmessungen unterhalb 1 Atm. Stickstoffdruck

Um die thermodynamischen Größen $\Delta H^\circ_{(x)}$, $\Delta G^\circ_{(x)}$ und $\Delta S^\circ_{(x)}$ der Reaktion (12) zu ermitteln, haben wir den Gleichgewichtsdruck der höheren Uran-Nitride in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung, wie in Kapitel 2.23 b) beschrieben, gemessen. Aus mehreren Erhitzungsreihen, die in verschiedenen Druckbereichen durchgeführt wurden, haben wir die Isothermen $\log p_{N_2} = f(x)$ für die $UN_{1,5+x}$ -Zusammensetzungen ermittelt (Abb. 4). Aus diesem Diagramm kann man die Gleichgewichtsdrucke bestimmter Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten. Im Diagramm $\log p_{N_2} = f(1/T)$ sind diese Meßwerte aufgetragen (Abb. 5).² Man sieht daraus, daß Nitride mit hohem Stickstoffgehalt entweder bei niedrigen Temperaturen oder hohen Stickstoffdrücken hergestellt werden können, was bedeutet, daß die Uran-nitride mit zunehmendem N_2 -Gehalt instabiler werden;

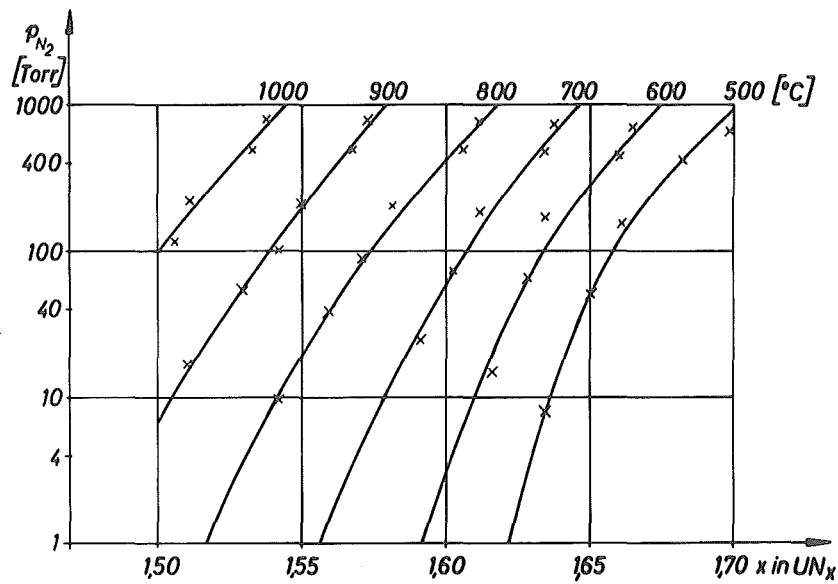


Abb. (4) Der Gleichgewichtsdruck der Phase UN_x in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.

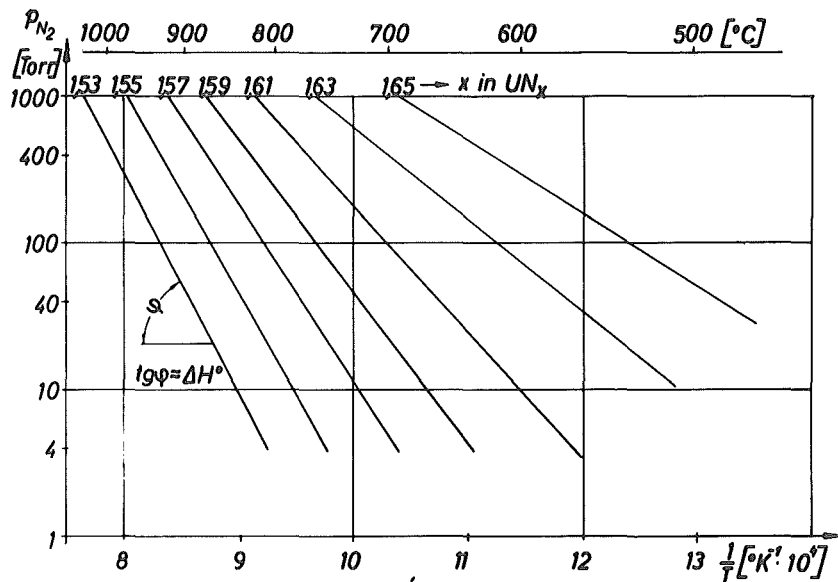


Abb. (5) Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes verschiedener UN_x - Zusammensetzungen von der reziproken absoluten Temperatur.

weiterhin erkennt man, daß die Lösungsenthalpie des N_2 in der $UN_{1,5+x}$ - Phase, welche der Steigung der $\log p_{N_2} = f(1/T)$ -Kurve proportional ist, mit zunehmendem Stickstoffgehalt abnimmt.

Aus diesen Meßergebnissen haben wir nach der Formel [9] die thermodynamischen Größen ΔH , ΔS und ΔG verschiedener Zusammensetzungen des einphasigen Bereichs U_2N_3 - UN_2 errechnet und in Tab. (3) zusammengestellt. Die angegebenen Fehler der verschiedenen Werte gelten nur für ihre Berechnung aus dem entsprechenden Diagramm. Die wahre Fehler-Breite ist größer; ihre Abschätzung ist aber sehr schwierig, da die Linien im Diagramm $\log p = f(1/T)$ Abb. (5) den mittleren Wert aus mehreren Messungen darstellen, die wieder indirekt gemessen werden, und zwar jeweils aus drei Meßdaten (P_S , T_{Ofen} , T_{Zimmer}).

Ähnliche Untersuchungen wurden schon 1945 im Battelle Memorial Institut ³⁰⁾ mit einer Sievert-Apparatur durchgeführt. Später haben J. Bugl und A.A. Bauer ¹²⁾ im selben Institut diese Messungen wiederholt. Die Ergebnisse zeigten große Unterschiede zu den vorherigen Messungen. Unabhängig davon haben P.E. Lapat und R.B. Holden ³¹⁾ durch thermogravimetrische Messungen dasselbe System untersucht. In Abb. (6) sind die von verschiedenen Autoren gefundenen Funktionen $\log p_{N_2} = f(1/T)$ für die Zusammensetzung $UN_{1,60}$ neben den eigenen zum Vergleich dargestellt. Daraus ersieht man, daß sowohl bei der Reaktionsenthalpie (ΔH) als auch bei der freien Reaktionsenthalpie (ΔG) der verschiedenen Zusammensetzungen der UN_x -Phase eine verhältnismäßig große Diskrepanz auftritt. Die Unterschiede sind einerseits darauf zurückzuführen, daß bei diesen Messungen die Zusammensetzung nur indirekt ermittelt werden kann, wobei verhältnismäßig große Fehler eintreten können. Andererseits haben Lapat und Holden die Gleichgewichtszusammensetzung mit Hilfe einer Thermowaage direkt aus der Gewichtsänderung ermittelt.

Tabelle 3

N:U	ΔH_x° (Kcal/Mol N ₂)	ΔS_x° (cal/grad.Mol N ₂)	ΔG_x° (Kcal/Mol N ₂)	T (°K)
1,53	+ 68,91 \pm 0,10	+ 53,4 \pm 0,5	+ 11,17 \pm 0,10 + 6,30 + 1,21	1073 1173 1273
1,55	+ 59,93	+ 48,1	+ 8,14 + 3,14 - 1,28	1073 1173 1273
1,57	+ 54,35	+ 45,3	+ 10,58 + 4,93 + 0,55	973 1073 1173
1,59	+ 48,15	+ 42,4	+ 6,85 + 2,43 + 1,50	973 1073 1173
1,61	+ 40,37	+ 37,2	+ 7,90 + 3,61 + 0,32	873 973 1073
1,63	+ 28,48	+ 27,9	+ 4,08 + 1,12 - 1,48	873 973 1073
1,65	+ 22,66	+ 23,9	+ 4,20 + 1,72 - 0,65	773 873 973

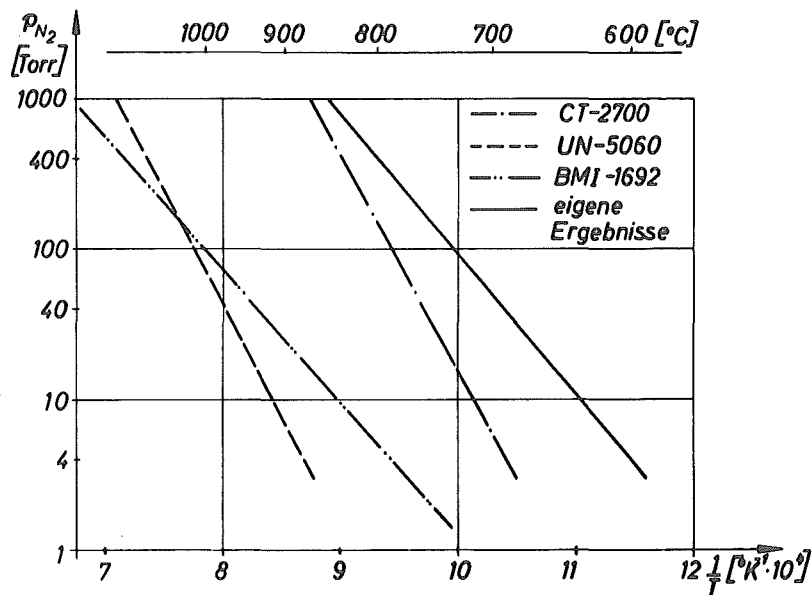


Abb. (6) Abhängigkeit des N_2 -Gleichgewichtsdruckes der $UN_{1,60}$ -Phase von der Temperatur. Vergleich verschiedener Meßergebnisse.

Der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs wird in den UN_x -Phasen anscheinend sehr stark durch gelösten Sauerstoff beeinflusst. Urandioxid kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Fluoritstruktur. Es ist also der UN_2 -Phase isomorph. Die Gitterkonstanten differieren nur um 3 %. Es ist daher anzunehmen, daß eine begrenzte Löslichkeit der beiden Phasen in jedem Fall existiert. Unsere röntgenographischen Untersuchungen (Kapitel 2.33) haben diese Annahme bestätigt. Die Löslichkeit des Sauerstoffs in der U_2N_3 - UN_2 -Phase verursacht eine Erweiterung der Gitterkonstante. Außerdem ist die freie Bindungsenthalpie von UO_2 viel größer als die von UN_x , so daß ein Mischkristall der beiden Phasen größere G-Werte und nach der thermodynamischen Gleichung

$$\Delta G = - RT \ln p_{N_2} \quad [9]$$

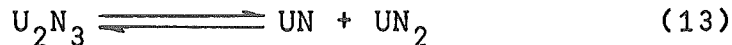
bei derselben Temperatur im Gleichgewicht wesentlich kleinere N_2 -Drucke als die reine UN_x -Phase besitzt. Wir haben diese Meßserie dreimal durchgeführt. Bei der ersten war die O_2 -Kon-

tamination so stark, daß in der Röntgenaufnahme des Produktes die starken Reflexe des UO_2 nachweisbar waren. Bestimmungen nach dem Trärgasverfahren ²⁸⁾ ergaben 0,6 % Sauerstoff. Das Produkt der anderen zwei Serien war frei von UO_2 , jedoch betrug der Sauerstoffgehalt noch ca. 500 - 1000 ppm. Unsere oben angegebenen Meßergebnisse des Gleichgewichtsdruckes sind aus den letzteren zwei Serien ermittelt worden, die sehr gut miteinander übereinstimmen. Die Gleichgewichtsdrucke der ersten Serie waren bei derselben Temperatur und demselben Atomverhältnis N : U niedriger als bei den anderen beiden. Aus der Leckrate der Glasapparatur bei der mittleren Arbeitstemperatur ($5 \cdot 10^{-8}$ Torr.lit/sec) und der Versuchszeit (ca. 3 Tage) ergibt sich eine maximale Kontamination der Probe von 10 μ g Sauerstoff. Das entspricht auf 1 g Probe bezogen ca. 10 ppm O_2 . Diese Sauerstoffverunreinigung während der Versuchszeit beeinflußt die Messungen nicht. Außerdem betrugen die in den verwendeten Gasen (gesamtes Volumen ca. 500 ml) vorhandenen Sauerstoffverunreinigungen nur einige μ g. Der wesentlichste Teil des Sauerstoffgehaltes im Endprodukt (500 bis 1000 ppm) ist also auf Verunreinigung des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Dagegen haben Lapat und Holden ihre Messungen in strömendem Stickstoff durchgeführt. Dadurch ist die Sauerstoffkontamination der Probe als Folge der Gasverunreinigungen wahrscheinlich größer als beim Arbeiten im abgeschlossenen Volumen.

b) Gleichgewichtsmessungen mit N_2 unter hohem Druck

Aus den Messungen, die in Abb. (4) zusammengefaßt sind, kann man ersehen, daß durch Temperaturerniedrigung bei konstantem N_2 -Druck Urandinitrid herstellbar sein müßte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber unterhalb 400°C so gering, daß sich praktisch kein Gleichgewicht einstellt. Um die Zusammensetzung UN_2 zu erreichen, muß man also den Stickstoff unter hohem Druck auf Uran bzw. Urannitrid einwirken lassen. Rundle und Mitarbeiter ⁹⁾ haben metallisches Uran unter 126 Atm N_2 -Druck erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand nach der Röntgenuntersuchung aus UN und UN_2 . Eine U_2N_3 -Phase wurde nicht identifiziert. Daraus

schließt Rundle, daß unter Druck die Reaktion (13)



stattfindet. Tatsächlich ergibt sich bei der Reaktion (13) eine Volumenverminderung von 13 %, wenn man die Dichte bzw. die Volumina der Elementarzelle aus den Gitterkonstanten der drei Nitride errechnet.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Urandinitrid liegt bis heute kein anderer Bericht vor.

Unsere Gleichgewichtsmessungen wurden durch Hochdruckversuche erweitert und bestätigt. Die Durchführung dieser Experimente wurde in Kapitel 2.23 b) beschrieben. Wir erhitzen UN bzw. $\text{UN}_{1,75}$ auf 500, 600 und 700°C unter verschiedenen N_2 -Drucken, maximal aber bis zu 60 atü. Experimentell wurde festgestellt, daß 48 Stunden Erhitzungsdauer notwendig waren, um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Bei längeren Behandlungszeiten ändert sich die Zusammensetzung nicht.

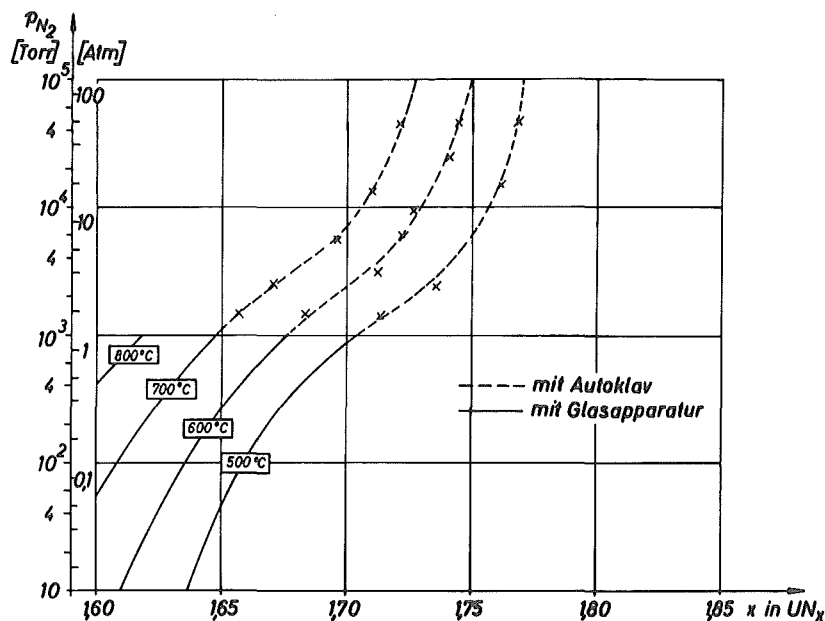
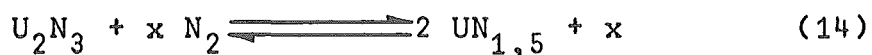


Abb. (7) Die Zusammensetzung der UN_x -Phase bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Gleichgewichtsdruckes im Hochdruckbereich.

Nach einer schnellen Abkühlung wurde der N_2 -Gehalt der Reaktionsprodukte durch Zersetzung zu Uranmononitrid, wie in Kapitel 5 ausführlich beschrieben wird, bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. (7) eingetragen. Die Meßpunkte der Hochdruckversuche liegen zuerst in der Verlängerung der Isothermen der Niederdruckmessungen, die in der Glasapparatur ermittelt wurden. Diese Übereinstimmung zweier voneinander unabhängiger Versuchsanordnungen bestätigt die Richtigkeit der gefundenen Zusammensetzung. Die Krümmung der Kurven wird aber gleich danach positiv und nähert sich asymptotisch der Zusammensetzung $UN_{1,80}$. Das heißt, stöchiometrisches Urandinitrid ist selbst unter sehr hohen N_2 -Drucken nicht herstellbar. Um das zu beweisen, versuchten wir, UN bei 200 atü und $400^\circ C$ zu gewinnen. Selbst durch Erweiterung der Versuchsdauer bis zu 200 Stunden erhielten wir unter diesen Bedingungen nur Nitride mit den Zusammensetzungen $UN_{1,80}$ bis $UN_{1,81}$. Daraus ist zu schließen, daß das Urandinitrid unter diesen Bedingungen nicht herstellbar ist und daß die von Rundle und Mitarbeitern ⁹⁾ röntgenographisch identifizierte Phase unterstöchiometrisches UN_2 war; die Existenz zweier Phasen unterhalb der Zersetzungstemperatur des U_2N_3 widerspricht dem Phasengesetz. Die Originalberichte aus dem Ames Laboratorium waren uns nicht zugänglich; in einer Veröffentlichung von Dell ³²⁾ wird angegeben, daß Rundle's Druckversuch bei $600^\circ C$ ausgeführt wurde. Die Anwesenheit der UN-Phase bei der Reaktion (13) darf man nicht auf Volumenverminderung durch den hohen Druck zurückführen; sie beruht darauf, daß die Reaktion zwischen dem metallischen Uran und dem Stickstoff nicht vollständig war. Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit wurde sehr oft von Uranmononitrid unter hohem Stickstoffdruck ausgegangen. Nach der Reaktion konnte man im Produkt keine Interferenzen der NaCl-Struktur des UN nachweisen.

Die Reaktion (13) muß man danach durch die Reaktion (14)



ersetzen.

2.32 Die katalytische Wirkung der Urannitride bei der Synthese des Ammoniaks aus den Elementen

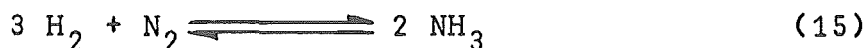
Die Wirksamkeit der Urannitride als Katalysatoren für die Ammoniaksynthese wurde von F. Haber und Le Rossignol entdeckt. In der Mitteilung von F. Haber und H.C. Greenwood ²⁴⁾ wird zwar von Urandicarbide als Kontaktstoff gesprochen, dieses reagiert aber bei der Arbeitstemperatur der Ammoniaksynthese (500° - 600°C) mit dem Stickstoff unter Bildung von höheren Nitriden. Untersuchungen der Autoren am Katalysator nach mehrstündiger Benutzung ergaben hohe Stickstoffgehalte. Uran wurde noch von A. U. Clark ³³⁾ in einem Patent als möglicher Katalysator für die Ammoniaksynthese vorgeschlagen. Es handelt sich hierbei schließlich auch um Nitrid. Rundle und Mitarb. ¹⁹⁾ haben beobachtet, daß Ammoniak bei der Erhitzung von $\text{UN}_{1,75}$ im H_2 -Strom schon bei 100°C nachweisbar ist, während bei 500°C nach 4 Stunden bereits 10 % des mit Uran verbundenen Stickstoffs zu NH_3 umgesetzt wird.

Es wird zunächst versucht, den Mechanismus dieser katalytischen Wirkung zu erklären.

Wie aus den Gleichgewichtsmessungen hervorgeht, ist bei jeder Temperatur der Stickstoff mit einem Urannitrid bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht. In diesem Zusammenhang befinden sich die N_2 -Moleküle an der Oberfläche der Nitride mit denen in der Gasatmosphäre in einem dynamischen Austausch, dessen Geschwindigkeit stark von der Temperatur abhängt. Die aus dem Kristallgitter des Nitrides herausgetretenen Stickstoffatome befinden sich im sog. "status nascendi", welcher nach der heutigen Auffassung für die Ammoniaksynthese unbedingt erforderlich ist. Die von Rundle betrachtete Ammoniakbildung bei Erhitzung der höheren Urannitride im Wasserstoffstrom beruht auf der Zersetzung des Nitrides, weil sie mit dem Verbrauch des Stickstoffs abnimmt. Das so zum Teil zersetzte Uran-Nitrid kann man wieder mit N_2 behandeln, um die ursprüngliche Zusammensetzung zu erreichen. Dasselbe findet bei der gleichzeitigen Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf die höheren Nitride statt. Durch die Ammoniakbildung an der Oberfläche des Kristalls wird der N_2 -Gehalt ört-

lich geringer. Das Ammoniak aber wird durch den Gasstrom entfernt und der Stickstoff erhöht das N : U-Verhältnis gemäß dem N_2 -Druck und der Arbeitstemperatur.

Es wurde auch in dieser Arbeit versucht, diese Annahme durch Verwendung reinen Urannitrides zu bestätigen. 20 l/h eines Gasgemisches von Wasserstoff und Stickstoff (Volumenverhältnis 3 : 1) wurde unter verschiedenen Temperaturen zwischen 300° und 600°C unter 1 Atm. Gesamtdruck durch ein mit 25 g Urannitrid ($UN_{1,75}$) gefülltes senkrecht stehendes Rohr geleitet. Die erzeugte Ammoniakmenge wurde durch Absorption in einer n/10- H_2SO_4 -Lösung bestimmt und daraus die Konzentration in der Gasphase unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches berechnet. Die maximale Konzentration an Ammoniak wurde zwischen 400° und 500°C festgestellt. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Geschwindigkeit des Aus- bzw. Eintritts des Stickstoffs in das Kristallgitter wahrscheinlich so klein, daß die katalytische Einwirkung sehr stark gehemmt wird, wie es bei der Herstellung der Urannitride und der Gleichgewichtseinstellung auch der Fall ist. Bei höheren Temperaturen jedoch verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (15)



sehr stark nach links. Oberhalb 500°C stellte sich in der oben genannten Versuchsvorrichtung unter der angegebenen Gasstromgeschwindigkeit das theoretische Gleichgewicht der Reaktion (15) ein (bei 500°C 0,129 % NH_3). Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Urannitridphase ($UN_{1,5+x}$) die Ammoniaksynthese aus den Elementen katalysiert.

Abwohl von F. Haber festgestellt worden ist, daß Urandicarbid bzw. das Zersetzungsprodukt nach der N_2 -Einwirkung die Ammoniaksynthese sehr gut katalysiert, konnte es wegen des sehr hohen Uranpreises im Vergleich zu den inzwischen auf Eisenbasis entwickelten Katalysoren für industrielle Zwecke nicht verwendet werden.

2.33 Strukturuntersuchungen im U-N-System

In Tab. (1) Kap. 2.11 sind die Kristallstrukturdaten der Urannitride zusammengefaßt. Der Phasenbereich $\text{UN}_{1,5+x}$ hat eine Pseudofluorit-Struktur mit Nebenlinien des Mn_2O_3 -Typs. Rundle und Mitarbeiter ¹⁹⁾ haben den Übergang vom Diurantrinitrid zum Urandinitrid erklärt. Wie aus der Struktur des Mn_2O_3 hervorgeht ¹⁶⁾, besteht eine Elementarzelle aus 8 Fluorit-Zellen, wobei $1/4$ der Atome des Nichtmetalls gesetzmäßig entfernt sind. Dadurch ist ein Teil der anderen Atome versetzt, so daß die neue Elementarzelle in den Koordinatenabschnitten doppelt so groß ist wie die ursprüngliche. ($a^\circ_{\text{U}_2\text{N}_3} = 10,678 \text{ \AA}$, $a^\circ_{\text{UN}_2} = 5,31 \text{ \AA}$ ²⁰⁾).

Diese Verzerrung des CaF_2 -Gitters verursacht bei der Röntgenbeugung Nebenlinien. Aus den Intensitäten der verschiedenen Reflexe kann man die genaue Lage der Uran- und Stickstoffatome errechnen. Die Intensitätsabschwächung der Nebenlinien mit zunehmendem Stickstoffgehalt haben wir bei den verschiedenen hergestellten Proben bestätigt. Zugleich haben wir eine Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung festgestellt. Diese Abhängigkeit ist in Abb. (8) dargestellt. Die Gitterkonstante nimmt dabei mit zunehmendem Stickstoffgehalt ab.

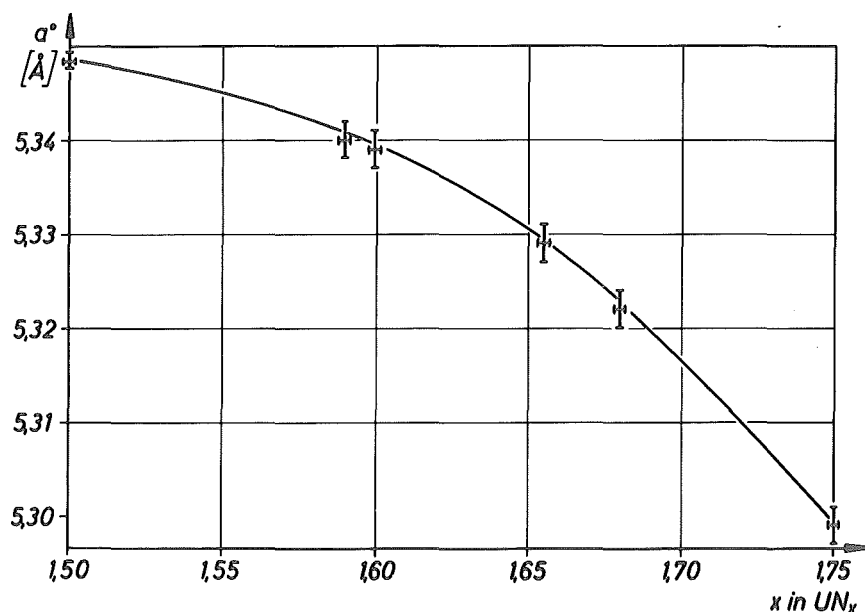


Abb. (8) Die Änderung der Gitterkonstante der höheren Urannitride mit der Zusammensetzung.

Bei dieser Phase besitzt der Stickstoff die Koordinationszahl 4, d.h., er befindet sich in der Mitte oder fast in der Mitte eines Tetraeders. Durch Änderung der Zusammensetzung ändert sich die Koordinationszahl nicht, was vermuten läßt, daß sich auch die Elektronenkonfiguration des Stickstoffs nicht ändert. Man muß also annehmen, daß sich die Valenz des Urans durch Änderung der Zusammensetzung in der $UN_{1,5+x}$ - Phase verändert. Die Schrumpfung des Gitters kann man aber durch abnehmende Kristallenergie der Elementarzelle bei der Einlagerung von Stickstoff erklären. Urandioxid mit der Fluoritstruktur ist dem UN_2 isomorph. Eine Löslichkeit der beiden Phasen ineinander wäre denkbar, da die Gitterkonstante um ca. 5 % voneinander differiert. In der Literatur wird über eine solche Löslichkeit nicht berichtet. Wir haben die Oberfläche einer homogenen Probe $UN_{1,5+x}$ durch sehr kleine Mengen von Sauerstoff absichtlich verunreinigt. Das Röntgendiagramm des oxydierten Teiles im Vergleich zu einer gleichen Nitridprobe zeigte unterschiedliche Linienintensitäten und Gitterkonstanten. Die sauerstoffhaltige Probe hatte fast reine Fluorit-Struktur, die Nebenlinien der Mn_2O_3 -Struktur waren gegenüber denen der nicht kontaminierten Probe sehr stark abgeschwächt. Die Gitterkonstante der sauerstoffhaltigen Probe war größer als die des reinen Produktes ($5,307 \text{ \AA}$ gegenüber $5,298 \text{ \AA}$). Da die Gitterkonstante von UO_2 größer ($5,470 \text{ \AA}$) als die Hälfte der Gitterkonstante des U_2N_3 ($5,34 \text{ \AA}$) ist, tritt durch Lösung von UO_2 in der U_2N_3 -Phase eine Gittererweiterung und gleichzeitig eine Verstärkung des Fluoritcharakters der festen Kristallphase auf, während die UN_2 -Löslichkeit in derselben Phase eine Kristallschrumpfung verursacht.

Dadurch konnte gezeigt werden, daß unter der Annahme, daß in diesem Bereich das Vegard'sche Gesetz für die Gitterkonstante dieser Mischkristalle gilt, eine Mindestlöslichkeit von ca. 5 % UO_2 in der $UN_{1,5+x}$ - Phase stattfindet.

3) Das hexagonale Urannitrid

3.1 Literaturübersicht

Rundle und Mitarb.⁹⁾ haben 1948 drei kubische Kristallphasen im U-N-System gefunden (Tab. 1):
 UN (NaCl-Typ), U_2N_3 (Mn_2O_3 -Typ) und $UN_2(?)$ (CaF_2 -Typ).
 Erst im Jahre 1956 beobachtete D.A. Vaughan¹³⁾ bei der Röntgenuntersuchung von Urannitridschichten eine hexagonale Phase. Diese Schichten waren von Mallett und Gerds¹⁷⁾ bei der Nitrierung von Uranzylindern zwischen 650° und 850° erhalten worden. Von diesen Schichten wurden nacheinander Anteile von etwa 25 μ Stärke abgedreht. Die röntgenographische Untersuchung dieser Schichten ergab, daß 3 verschiedene Phasen in radialer Richtung auftreten, und zwar außen UN_2 , innen UN und dazwischen eine unbekannte Phase, deren Röntgendiagramm dem des Th_2N_3 ³⁵⁾ analog war. Wegen dieser strukturellen Verwandtschaft und wegen des Auftretens dieser Phase zwischen Schichten von UN und UN_2 , schlug Vaughan die Zusammensetzung U_2N_3 vor, doch betonte der Autor, daß dies noch experimenteller Überprüfung bedürfe. Ein Mechanismus für die Bildung dieser Phase wurde 1962 von Evans³⁶⁾ vorgeschlagen.

Trzebiatowski, Troc und Leciéjéwicz¹⁴⁾ berichteten 1962, daß sie beim Abschrecken von U_2N_3 -Proben von Temperaturen oberhalb $1000^\circ C$ Gemische der α - und β -Phase⁺⁾ erhielten. Da die theoretischen Dichten der beiden Modifikationen stark voneinander abweichen, wurde das Konzentrationsverhältnis durch Dichtemessungen ermittelt. Zwei Proben der Zusammensetzung $UN_{1,50}$ und $UN_{1,48}$ enthielten 70 % bzw. 58 % β -Phase.

+) Im folgenden werden die Bezeichnungen α - U_2N_3 und β - U_2N_3 benutzt. Damit ist nur die Verbindung mit den Kristallstrukturen des Mn_2O_3 - bzw. La_2O_3 - Typs gemeint und nicht die Zusammensetzung dieser Phasen.

Nähere Angaben über die experimentellen Bedingungen (Abschreckmethode, Stickstoffdruck, Temperatur etc.) wurden nicht gemacht. Die Autoren wiesen darauf hin, daß die β -Phase niemals in Proben gefunden wurde, deren Stickstoffgehalt die Zusammensetzung $UN_{1,5}$ überschritt.

Bugl und Bauer ³⁴⁾ wiederholten 1964 den Nitrierungsversuch von Mallett und Gerds ¹⁷⁾ bei 900°C sowohl in reinem als auch in geringfügig durch Luft verunreinigtem Stickstoff, konnten aber keine Anzeichen für die Existenz der hexagonalen Phase entdecken. Weiterhin wurden $\alpha\text{-}U_2N_3$ -Proben in Quarzkapillaren eingeschmolzen, 15 Minuten auf 1100° bzw. 1175°C erhitzt und dann entweder im Ofen oder in der Luft abgekühlt oder in Wasser abgeschreckt. Auch hier wurde stets die kubische α -Modifikation erhalten. Dieser Versuch beweist allerdings nicht eindeutig, daß die hexagonale Form bei 1100° und 1175°C nicht existenzfähig ist, da nach Angabe der Autoren die Zusammensetzung der Proben nur ungefähr der Formel $UN_{1,5}$ entsprach: es ist also möglich, daß ein geringer Stickstoffüberschuß vorhanden war. Nach Trzebiatowski würde dies aber die Bildung der hexagonalen Form verhindern.

Price und Warren ³⁷⁾ (1964) erhitzen $\alpha\text{-}U_2N_3$ ($UN_{1,80}$) im Vakuum (10^{-2} mm) 1 Stunde lang auf 1100°C und erhielten reines $\beta\text{-}U_2N_3$. Diese Zusammensetzung wurde durch Analyse (Uranbestimmung) bestätigt. Im Vakuum (ohne nähere Angabe) zerfiel das $\beta\text{-}U_2N_3$ zwischen 1150° und 1200°C in Uranmononitrid und Stickstoff. Diese Ergebnisse widersprechen den eigenen Gleichgewichtsmessungen sowie denen von Bugl und Bauer ³⁴⁾, nach denen ein Nitrid der Zusammensetzung $UN_{1,50}$ bei 1100°C und einem Stickstoffdruck von 10^{-2} mm Hg nicht beständig ist. Auch der Stickstoffgehalt des Ausgangsprodukts ($UN_{1,80}$) dürfte niedriger als angegeben sein.

Benz und Bowman ¹⁵⁾ (1966) berichteten, daß $\alpha\text{-}U_2N_3$ beim Erhitzen auf 1156°C (2 Tage lang) vorwiegend in die hexagonale β -Modifikation übergeht, während die Rückumwandlung bei $1000^{\circ} - 1120^{\circ}\text{C}$ abläuft. Der Stickstoffdruck ist nicht ange-

geben; die Abkühlung erfolgte in Helium. Eine röntgenographisch reine β -Phase wurde durch Erhitzen von dichtem UN auf 1315°C (4 Tage lang) bei einem Stickstoffdruck von 0,41 Atm. (310 mm Hg) erhalten. Das resultierende Produkt hatte die Zusammensetzung $\text{UN}_{1,47+0,02}$. Reine β -Phase der Zusammensetzung $\text{UN}_{1,50+0,02}$ entstand aus UN-Pulver durch 2-tägiges Erhitzen auf 1120°C (Stickstoffdruck 0,158 Atm., 120 mm Hg). Eine Phase der Zusammensetzung $\text{UN}_{1,47}$ sollte unter den experimentellen Bedingungen (1315°C , $p_{\text{N}_2} = 310 \text{ mm Hg}$) nicht stabil sein ³⁴⁾. Die angegebene Umwandlungstemperatur von 1120°C steht im Widerspruch zu den Angaben von Price und Warren ³⁷⁾ sowie Mallett und Gerds ¹⁷⁾, die die hexagonale Form bei 1100°C bzw. $650^{\circ} - 900^{\circ}\text{C}$ erhielten. Wegen der Widersprüchlichkeit der Literaturangaben über Existenz und Stabilitätsbereich der $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ -Phase sind während des Verlaufs dieser Arbeit einige Versuche zur Klärung der in der Literatur berichteten Ergebnisse durchgeführt worden.

3.2 Experimenteller Teil

3.21 Ausgangssubstanzen

- A) $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$: aus Uranpulver hergestellt, wie in Kap. 2.23 beschrieben. Herstellungsbedingungen: 850°C , 1 Atm. N_2 -Druck, 24 h Glühdauer.
- B) UN: durch Zersetzung von $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ im Hochvakuum bei 1100°C .
- C) UC: in Form von Pastillen der Firma NUKEM (Hanau) mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,8 %.

3.22 Apparative Ausrüstung

- A) Mikro-Sievert-Apparatur (Abb. 1 in Kap. 2.22 A)
- B) Modifizierte Sievert-Apparatur (Abb. 13 Kap. 4.23 C)
- C) Graphit-Kurzschluß-Ofen (Kap. 4.23 B)

3.23 Durchgeführte Versuche

- A) In einer Sievert-Apparatur (Abb. 1) wurden zwei pulverförmige Proben von α - U_2N_3 (Zusammensetzung $\text{UN}_{1,60}$) bei 900° bzw. 1000°C im Vakuum zersetzt und der dabei abgespaltene Stickstoff durch die Toepler-Pumpe gesammelt. Das Abpumpen wurde abgebrochen, wenn das Atomverhältnis $\text{N} : \text{U}$ im Bodenkörper etwa 1,3 betrug. Die Proben wurden 18 h auf der Glühtemperatur gehalten und dann durch Abziehen des Ofens schnell abgekühlt (in etwa 2 Minuten auf 400°C). Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß beide Proben aus Gemischen von α - U_2N_3 und UN bestanden. β - U_2N_3 trat unter diesen Versuchsbedingungen nicht auf.
- B) Im nächsten Versuch wurden α - U_2N_3 -Proben in Stickstoff unter Normaldruck 2 Stunden bei 1320°C geglüht. Nach langsamem Abkühlen unter 1 Atm. N_2 -Druck (in 6 Minuten von 1320° auf 500°C) konnte in der Probe röntgenographisch nur α - U_2N_3 nachgewiesen werden. Bei schnellerer Abkühlung trat dagegen β -Nitrid als zweite Phase auf, und es zeigte sich, daß deren Anteil an der Gesamtmenge mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit zunahm. Der Temperaturverlauf bei maximaler Abkühlungsgeschwindigkeit ist in Abb.(9) dargestellt(durchgezogene Linie).
- C) Bei diesem Versuch wurde als Ausgangssubstanz sowohl kompaktes UC als auch UC-Pulver verwendet. Beide Proben wurden in einem Versuch gleichzeitig behandelt. Die Verwendung von Urancarbid ist für qualitative Versuche geeignet, da aus früheren Experimenten bekannt ist, daß unter den hier angewandten Versuchsbedingungen Urannitrid und freier Kohlenstoff entstehen. Dieser löst sich in höheren Nitriden nicht oder nur in sehr geringem Umfang ³⁸⁾. Die Nitrierung erfolgte wie in den vorherigen Versuchen wieder bei 1320°C in 1 Atm. Stickstoff. Die Erhitzungsdauer wurde auf 12 Stunden ausgedehnt, da kompaktes UC bei dieser Tempe-

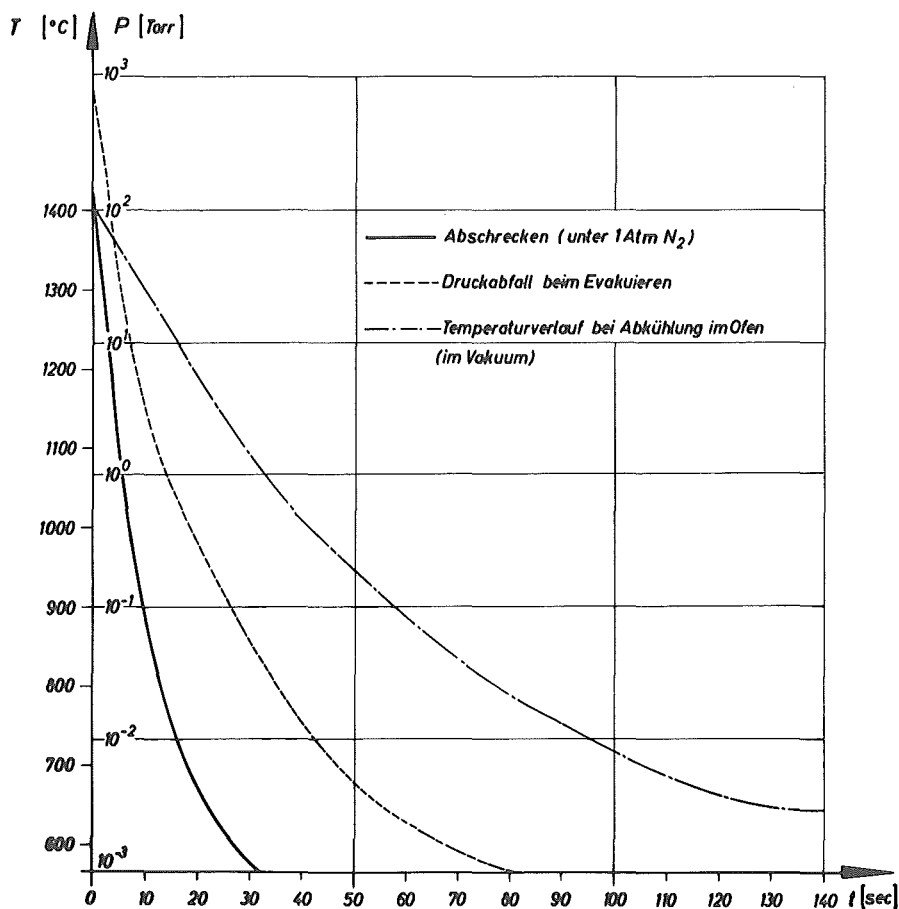


Abb. (9) Temperatur- und Druckverlauf beim Abkühlen der Probe.

ratur nur langsam mit Stickstoff reagiert. Die Proben wurden dann schnell abgekühlt (in etwa einer Minute auf 450°C) und röntgenographisch untersucht.

Der Anteil der β -Phase an der Gesamtmenge der Probe war bei Verwendung kompakten Materials viel höher als bei Verwendung von Pulver.

- D) In diesem Versuch blieben die Bedingungen des Versuchs C erhalten. Beim Abkühlen wurde der Reaktionsraum zusätzlich evakuiert. Aus dem massiven UC erhielten wir dabei ein Produkt, das beinahe ausschließlich aus der β -Phase und freiem Kohlenstoff bestand. Daneben trat noch etwas kubisches UN bzw. $U(C,N)$ auf; die Evakuierung hatte also in gewissem

Umfang eine Zersetzung des Nitrids bewirkt. In pulverförmigen Proben war der Anteil an $U(C,N)$ naturgemäß größer.

- E) Hier wurde genau wie im Versuch D gearbeitet. Nur die Zeit zwischen Beginn des Abkühlungsvorgangs und der Evakuierung wurde verändert (0, 10, 20, 30 ... sec). Es zeigte sich, daß optimale Bedingungen existieren (für die verwendete apparative Anordnung sollte der Beginn der Evakuierung etwa 20 sec nach Beginn des Abkühlvorgangs erfolgen), unter denen der β -Anteil am größten wird. Ganz ließ sich allerdings das Auftreten von UN bzw. $\alpha-U_2N_3$ auch in den kompakten Proben nicht unterdrücken. In der Abb. (9) sind der Temperaturverlauf und die Druckabnahme dargestellt (gebrochene Linien). Außerdem ist, wie schon erwähnt, in derselben Abbildung der Temperaturverlauf beim Abschrecken (Versuch B) angegeben. Das Abschrecken wurde im Gegensatz zu diesem Versuch unter Normaldruck durchgeführt. Aus den Intensitäten der Röntgenlinien kann man abschätzen, daß die maximalen Ausbeuten etwa 90 - 95 % β -Phase betrugen gegenüber 5 - 10 % UN bzw. α -Phase, wobei der Kohlenstoff nicht berücksichtigt wurde. Analoge Versuche mit reinem Urannitrid führten zum gleichen Ergebnis.

- G) Um eine vollständige Abtrennung von der Gasphase zu erreichen, wurde die Probe vor der Abkühlung durch flüssiges Zinn überdeckt. Dazu wurde die unter 3.22 C beschriebene Apparatur benutzt.

Ein Tantalblech zwischen Graphittiegel und Probe verhinderte die Aufnahme von Kohlenstoff. Nach 12 Stunden wurden soviel Zinnstückchen in den Tiegel geworfen, daß nach dem Aufschmelzen die Proben bedeckt waren. Die Proben wurden dann abgekühlt (in etwa 10 Minuten von $1320^{\circ}C$ auf $500^{\circ}C$) und nach dem Erkalten röntgenographisch untersucht. In allen Proben wurde ausschließlich nur die β -Phase röntgenographisch gefunden. Die Reflexe des ausgeschiedenen Kohlenstoffs sind gewöhnlich nicht sichtbar.

F) Teile des Produkts aus dem Versuch G wurden in einer evakuierten und geschlossenen Apparatur (3.22 A) jeweils bei 850°C und 1000°C 18 Stunden lang erhitzt. Das Röntgenbild zeigte keine Änderung der hexagonalen Phase.

3.24 Analysen-Ergebnisse

In Tabelle 4 sind die Analysenergebnisse von 6 Proben aufgeführt. Diese Proben enthielten die größte Konzentration an β -U₂N₃-Phase von allen hergestellten Produkten. Die Analyse erfolgte nach der Kjeldahlmethode, wie sie in Kap. 5 beschrieben wird.

Tabelle 4

Probe Nr.	Ausgangsmaterial	Stickstoffgehalt Gew. %	Atomverhältnis N : U	Bemerkungen
1	UC	7,16	1,422	
2	UC	6,93	1,373	
3	UC	7,29	1,452	
4	UC	6,85	1,357	
5	UC	7,32	1,458	bei 1320°C+50°C mit Sn abgedeckt
6	UN	7,10	1,340	"

Von jeder Probe wurden 6 Bestimmungen durchgeführt, der ermittelte Stickstoffgehalt schwankte innerhalb einer Probe um weniger als 1 %.

Der durch Heißextraktion ermittelte Sauerstoffgehalt lag in allen Proben bei etwa 0,35 %. Bei der Berechnung des Atom-

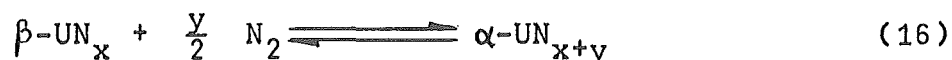
verhältnisses N : U wurde vorausgesetzt, daß der Sauerstoff als freies UO_2 gebunden ist und daß der Kohlenstoff bei den Proben 1 - 5 frei vorliegt. Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs bestätigte die bei der Berechnung angenommenen Werte.

3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Analysenergebnisse zeigen, daß das hexagonale Urannitrid unterstöchiometrisches U_2N_3 ist. Die Zusammensetzung der α -Phase entspricht dagegen dem überstöchiometrischen U_2N_3 . Das Existenzgebiet des β - U_2N_3 erstreckt sich etwa bis zur Zusammensetzung U_3N_4 , wenn man berücksichtigt, daß die Proben 1 - 4 der Tab. (4) immer noch einen Anteil α - U_2N_3 enthielten. Der unterschiedliche N_2 -Gehalt der Probe kann auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Die Proben 5 und 6 z.B. sind bei einer Temperatur von 1320°C behandelt worden. Aus apparativen Gründen konnten Temperaturschwankungen von $\pm 50^\circ\text{C}$ nicht vermieden werden. Der höhere Stickstoffgehalt von Probe 5 im Vergleich zu Probe 6 kann dadurch hervorgerufen sein, daß sich Probe 5 auf einer niedrigeren Reaktionstemperatur befand. Da der Mischkristall U_3N_4 - U_2N_3 ein einphasiges System ist, hängt die Zusammensetzung nach dem Phasengesetz von der Temperatur und dem Stickstoffdruck ab. Dieses Phasengebiet muß durch thermodynamische Gleichgewichtsmessungen noch genauer untersucht werden.

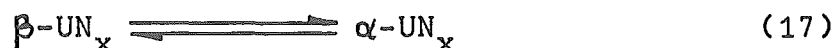
3.31 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung

Da die Zusammensetzung von β - U_2N_3 einem Nitrid UN_x mit $1,33 < x < 1,50$ entspricht, kann man annehmen, daß die β -Phase durch Aufnahme von Stickstoff nach folgender Reaktion in die α -Phase übergeht:

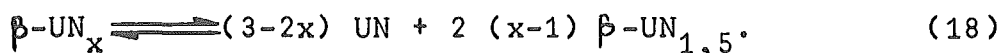


wobei $x + y > 1,5$. Ein Vergleich der Ergebnisse von Versuch B und Versuch E bestätigt diese Annahme: Die Proben aus Versuch E (Evakuieren beim Abkühlen) enthielten nämlich mehr β -Phasen

als die Proben aus Versuch B (Abschrecken bei 1 Atm. N_2), obwohl, wie aus Abb. 9 hervorgeht, die Abkühlungsgeschwindigkeit bei Versuch B viel höher war. Bei einer einfachen Umwandlung nach



hätte das Ergebnis gerade umgekehrt ausfallen müssen. Auch der Vergleich des Versuchs G (langsame Abkühlung unter Verhinderung einer Aufnitrierung) mit den Versuchen C und E (schnelle Abkühlungsgeschwindigkeit, ohne eine Aufnitrierung vermeiden zu können) zeigt, daß durch Aufnahme von Stickstoff die β - in die α -Phase übergeht. Eine Umwandlung nach (17) kann es auch nicht geben, weil in $\alpha\text{-UN}_x$ $x > 1,5$, in $\beta\text{-UN}_x$ $x < 1,5$ ist. Wenn es, wie Benz und Bowman¹⁵⁾ angeben, einen Umwandlungspunkt gibt (bei ca. 1120°C), so muß die Umwandlung entweder nach (16) oder unter Bildung von zwei Phasen gemäß folgender Gleichung ablaufen



Aus den Versuchen A und F geht hervor, daß nach dem Schema (18) unterhalb 1000°C weder nach der rechten noch nach der linken Seite der Reaktionsgleichung eine Umsetzung stattfindet. Dies zeigt, daß die $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ -Phase auch bei niedrigen Temperaturen stabil ist, wenn eine Aufnitrierung vermieden werden kann. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Angaben von Vaughan¹³⁾ und von Counsell, Dell und Martin³⁹⁾.

Daß die Zersetzung von $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ in Versuch A nicht zu der β -Phase geführt hat, sondern zu einem Gemisch von $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ und UN, liegt vermutlich daran, daß bei den Versuchstemperaturen die Bildung von UN kinetisch begünstigt ist.

3.32 Gitterkonstanten der β -Form

Die Gitterkonstanten der Probe 6 wurden zu $a_0 = 3,698 \pm 0,002 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,839 \pm 0,004 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit den in der

Literatur 13), 11), 15) angegebenen Werten (Tab. 3) ermittelt.

Tabelle 5

Autor	a(Å)	c(Å)
Vaughan ¹³⁾	3,69 ± 0,01	5,83 ± 0,01
Trzebiatowski et al. ¹⁴⁾	3,700	5,826
Benz und Bowman ¹⁵⁾	3,700 ± 0,002	5,847 ± 0,002
eigene Messungen	3,698 ± 0,002	5,839 ± 0,004

Die Gitterkonstanten der anderen Proben stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem Wert überein; das läßt darauf schließen, daß sich die Gitterkonstanten nur wenig mit der Zusammensetzung ändern. Die Linien im Debye-Scherrer-Diagramm des aus reinem UN gewonnenen β - U_2N_3 sind im Rückstrahlbereich bedeutend schärfer als die einer aus UC hergestellten Probe (Abb. 10).

Aus der Gleichheit der Gitterkonstanten von kohlenstofffreien und kohlenstoffhaltigen Proben folgt, daß der Kohlenstoff in β - U_2N_3 nicht oder nur sehr wenig löslich ist oder daß die Aufnahme von Kohlenstoff die Gitterkonstante nicht verändert. Für α - U_2N_3 haben Austin und Gerds³⁸⁾ durch Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes und des freien Kohlenstoffs gezeigt, daß die Löslichkeit sehr klein sein muß. Nach den bisher vorliegenden experimentellen Ergebnissen kann man annehmen, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff in der β -Phase ebenfalls klein ist.

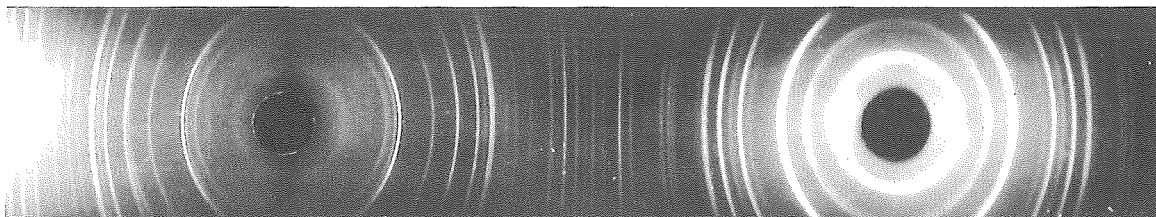


Abb.(10) Debye-Scherrer-Aufnahme des hexagonalen Urannitrides.

4. Das Phasensystem UC-UN-UO

4.1 Allgemeines

4.11 Literaturüberblick

Das Monocarbid, Mononitrid und das hypothetische Monoxid von Uran kristallisieren in der kubischflächenzentrierten NaCl-Struktur. Ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich wenig voneinander ($a^{\circ}_{(UC)} = 4,960 \text{ \AA}$, $a^{\circ}_{(UN)} = 4,889 \text{ \AA}$, $a^{\circ}_{(UO)} = 4,91 \text{ \AA}$). Rundle und Mitarbeiter haben die einzelnen Phasen röntgenographisch untersucht und die Bildung von Mischkristallen festgestellt.

Das Uranmonocarbid ist schon als Kernbrennstoff eingesetzt worden. Die Herstellung der einphasigen Verbindung ist insoweit mit Schwierigkeiten verbunden, da das Dicarbid bei allen Temperaturen thermodynamisch stabiler ist und das Uranmonocarbid eine sehr kleine Phasenbreite hat. Unterstöchiometrisches Produkt weist im metallographischen Bild freies Uran in den Korngrenzen auf. Die Phase des Monocarbids wird durch Anwesenheit von Stickstoff bzw. Sauerstoff stabilisiert.

A.E. Austin und A.F. Gerds ³⁸⁾ haben zuerst das System Uran-Stickstoff-Kohlenstoff untersucht. Sie haben festgestellt, daß nur die UC- und die UN-Phase Mischkristalle bilden, und zwar in der ganzen Breite der Zusammensetzung und daß die Gitterkonstante eine Unregelmässigkeit bei der Zusammensetzung $U(C_{0,75}N_{0,25})$ aus dem Vegard'schen Gesetz aufweist.

M. Katsura, S. Imoto und T. Sano ⁴⁰⁾ untersuchten die Bildung von U(C,N)-Mischkristallen aus verschiedenen Ausgangsstoffen und bei verschiedenen Temperaturen und N_2 -Drucken. Sie berechneten aus diesen Daten und der Zusammensetzung des Gleichgewichts-Produktes die freie Bindungsenthalpie der Mischverbindungen für verschiedene Zusammensetzungen.

Eine systematische Bestimmung der Gitterkonstanten im System UC-UN in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist von J.

Williams und R.A.J. Sambell ⁴¹⁾ durchgeführt worden. Sie haben die Löslichkeit der beiden Phasen bei 1200°C untersucht. Dabei ist eine Zeit von ca. 450 Stunden notwendig, bis beide Phasen einen homogenen Mischkristall gebildet haben. Das Vegard'sche Gesetz wird im Gegensatz zu der Unregelmässigkeit, die Austin und Gerds ³⁸⁾ beobachtet haben, in der ganzen Zusammensetzungsbreite erfüllt. Proben, die durch Zusammenschmelzen der zwei Verbindungen im Lichtbogen hergestellt wurden, weichen dagegen unregelmässig davon ab. Spätere Untersuchungen im Battelle Memorial Institute von W. Chubb und D.L. Keller ⁴²⁾ weisen darauf hin, daß sich bei der Lichtbogentemperatur eine zweite Phase (UC_2 bzw. U) bildet. Diese zweite Phase behindert die genaue Bestimmung der Zusammensetzung, so daß bei der Untersuchung von J. Williams diese Abweichung aus der Gesetzmässigkeit in den geschmolzenen Proben auf die mit Fehler behaftete Bestimmung der Zusammensetzung der Mischkristalle zurückzuführen ist. Die Bildung einer zweiten Phase bei Lichtbogentemperatur hängt vom Kohlenstoffgehalt und vom Partialdruck des Stickstoffs in der Schmelzatmosfera ab.

R.S. Street und T.N. Waters ⁴³⁾ fanden, daß die UC-reichen Carbonitride schwer kristallisierbar sind, und sie schlossen daraus, daß bei 1600°C Kohlenstoff und Stickstoff im UC schwer diffundieren.

Anselin, Dean und Lorenzelli ⁴⁴⁾ fanden, daß das UO eine begrenzte Löslichkeit in der UC- und UN-Phase aufweist. Dadurch ändert sich die Gitterkonstante der beiden Phasen sowie die der UC-UN-Mischkristalle.

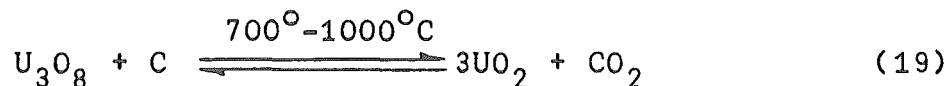
J. Williams, R.A.J. Sambell und D. Wilkinson ⁴⁵⁾ berichten dagegen, daß große Änderungen der Gitterkonstante von UC auf den Kohlenstoffgehalt der Probe und der Art der Herstellung zurückzuführen sind.

Anschließend haben Taylor und Mitarb. ⁴⁶⁾ versucht, Uranmononitrid aus UO_2 bzw. U_3O_8 und einer definierten Graphitmenge

herzustellen. Diese Methode ist für industrielle Herstellung von Bedeutung wegen des niedrigen UO_2 -Preises im Vergleich zu dem des metallischen Urans. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde oft von UO_2 ausgegangen, um ein billiges Verfahren zur Herstellung von UN und U(C,N) -Verbindungen zu entwickeln.

4.12 Thermodynamische Betrachtungen

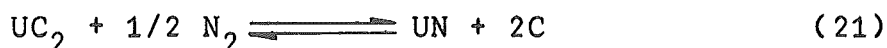
Die Reduktion von UO_2 , U_3O_8 oder Ammoniumdiuranat mit Kohlenstoff findet in zwei Stufen statt. Bei der ersten Stufe im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1000°C werden die höheren Uranoxide zu dem stöchiometrischen UO_2 unter Bildung von CO_2 reduziert. Anschließend reduziert Kohlenstoff bei 1500°C – 1800°C das Urandioxid zu Urancarbid.



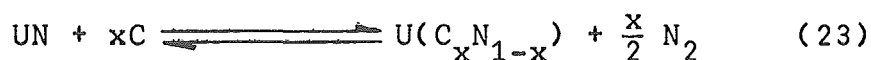
Die Bildung von CO_2 bei der 1. Reaktion ist nicht quantitativ. In Wirklichkeit besteht das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von CO und CO_2 . In diesem Gemisch befinden sich die beiden Kohlenstoffoxide mit dem Kohlenstoffüberschuß der Probe in einer Art Boudouardgleichgewicht. Der Anteil an CO der Reaktionsgase hängt von der Temperatur ab. Bis 700°C ist dieser Anteil praktisch vernachlässigbar, aber über 1000°C wird er wesentlich größer und muß berücksichtigt werden. Der Verbrauch an Kohlenstoff, der für die Reduktion der höheren Uranoxide zu UO_2 und Bildung von Carbid nötig ist, hängt also von der Aufheizgeschwindigkeit ab. Auch bei Verwendung von UO_2 als Ausgangssubstanz darf man die Reaktion (19) nicht vernachlässigen, da das UO_2 bei Zimmertemperatur Sauerstoff löst und einen Mischkristall mit dem Oxid U_2O_5 bildet. Der überstöchiometrische Sauerstoff in der UO_{2+x} -Phase wird durch Kohlenstoff wie das U_3O_8 zwischen 700 und 1000°C reduziert. Um ein Carbid mit definierter Zusammensetzung herzustellen, muß man den O_2 -Gehalt des Urandioxids und dadurch den Verbrauch an Kohlenstoff für

diese Reduktion genau kennen.

Wenn man Urancarbide in Stickstoff erhitzt, dann bildet sich zwischen 500° und 1100°C die Phase der höheren Nitride ⁴⁷⁾ ($\text{UN}_{1,5+x}$). Zwischen 1100° und 1350°C erscheint das unterstöchiometrische Diurantrinitrid ($\text{UN}_{1,5-x}$) mit der hexagonalen Kristallstruktur (Kap. 3.23). Bei Temperaturen über 1400°C ersetzt der Stickstoff im NaCl-Gitter des UC statistisch den Kohlenstoff in seinen Gitterplätzen. Es bilden sich auf diese Weise U(C,N)-Mischkristalle. Im Gleichgewicht mit 1 Atm. N_2 entsteht Uranmononitrid, und der Kohlenstoff wird nach der Reaktion (21) und (22) als Graphit ausgeschieden.



Diese Reaktionen sind bei niedrigeren Stickstoffdrucken bzw. unter Vakuum umkehrbar, d.h., wenn man Uranmononitrid mit Kohlenstoff mischt, preßt und oberhalb 1400°C im Vakuum erhitzt, so bildet sich je nach vorhandener Kohlenstoffmenge Uranmono- bzw. -dicarbid. Durch Mischung von einem Mol UN mit weniger als einem g - Atom Kohlenstoff und Erhitzen unter Vakuum oberhalb 1400°C gelangt man zu U(C,N)-Mischkristallen, deren Zusammensetzung durch die beigemischte Kohlenstoffmenge bestimmt wird.



Aus thermodynamischen Daten ^{50,51)} wurde der Gleichgewichtsdruck des N_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reaktionen (21) und (22) berechnet. Die Ergebnisse werden in Abb. (11) gezeigt. Daraus folgt, daß bei der Reduktion von UO_2 mit Kohlenstoff im Stickstoffstrom das zwischen 1500° und 1800°C gebildete Urancarbid mit Stickstoff reagiert, so daß das Endprodukt Uranmononitrid und Kohlenstoff ist. Das ergibt sich durch Addieren der Reaktionen (20) und (22).

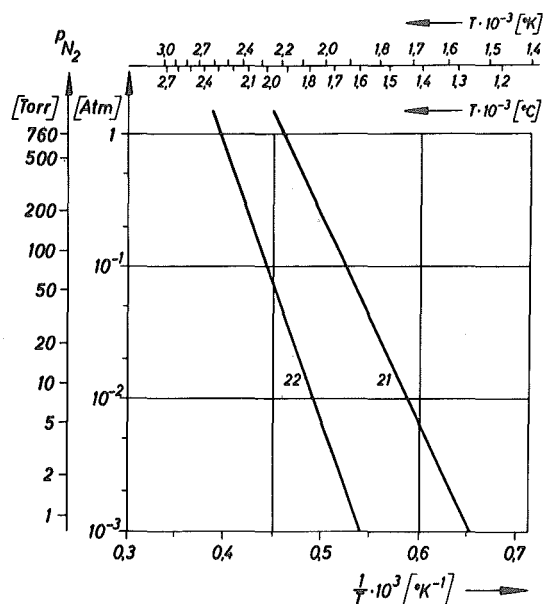


Abb. (11) N_2 -Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur für die Reaktionen (21) und (22)



Während das Kohlenmonoxid durch den Stickstoffstrom abtransportiert wird, bleibt der Überschuß von Graphit als zweite Phase im Bodenkörper.

Durch Einsatz von weniger als drei Teilen Kohlenstoff mit einem Teil Urandioxid kann man den Überschuß von Kohlenstoff entsprechend vermindern.

Die Reaktionsgleichung lautet im allgemeinen:



Bei $x = 1$ wird theoretisch reines Uranmononitrid hergestellt. Auf diese Weise wurde zuerst die Herstellung von UN durch Taylor und Mitarbeiter ⁴⁶⁾ versucht.

Die Reaktion (25) verläuft vermutlich über die Zwischenbildung von Uranmonocarbide. Dieses weist genau wie auch das hypothetische UO eine gewisse Löslichkeit im Uranmononitrid auf. Es ist dabei zu erwägen, daß am Ende der Reaktion ein Mischkristall $U(N,C,O)$ vorliegt. Ein C- und O-Anteil bleibt in diesem Mischkristall am Ende der Reaktion noch vorhanden und stellt mit den Sauerstoffverunreinigungen des Stickstoffs ein Gleichgewicht ein.

Die Gleichgewichtsdrucke der $U(N,C,O)$ -Mischkristalle wurden von S. Imoto und H.J. Stöcker⁴⁸⁾ errechnet, unter der Annahme, daß UN und UC eine reguläre feste Lösung bilden, während UO irregulär im UN gelöst wird. Diese Gleichgewichtsdrucke sind stark von der Zusammensetzung des Mischkristalls sowie von der Natur einer zweiten Phase, die mit diesem Kristall reagieren konnte, abhängig. Abb. (12) zeigt das aus dieser Überlegung berechnete Phasendiagramm des U-C-N-O-Systems bei $2000^{\circ}K$ in

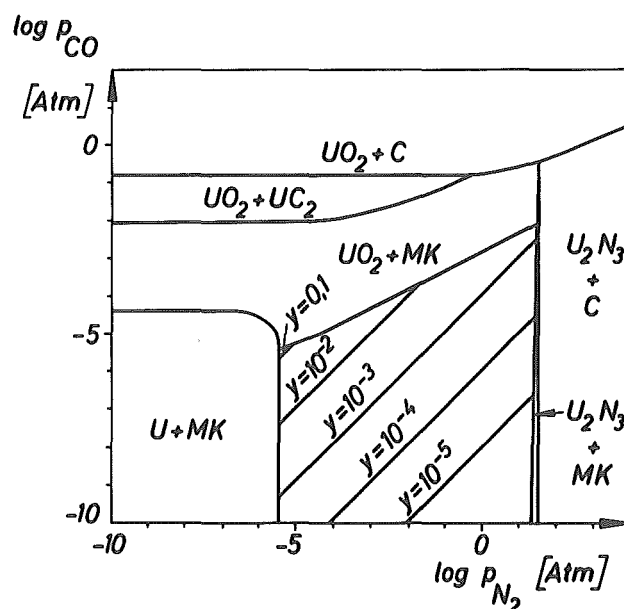


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems U-C-N-O bei $2000^{\circ}K$ für gleichen O- und C-Gehalt. Im einphasigen Bereich ist für verschiedene Reinheitsgrade die Abhängigkeit des $p_{CO} = f(p_{N_2})$ eingetragen.

MK = Mischkristall

Abhängigkeit von den Partialdrucken des N_2 und CO ; man sieht daraus, daß selbst wenn bei der Reaktion (24) die Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen festen Phasen sehr groß wäre, man völlig CO -freien Stickstoff verwenden müßte, um die absolute Reinheit des UN zu erreichen.

Aus ähnlichen Überlegungen schließt man, daß man durch Erhöhung der Kohlenstoffmenge in Reaktion (24) von 2C auf 3C pro Mol UO_2 viel leichter sauerstofffreie Produkte erhalten kann. Daraus geht hervor, daß diese Methode für die Herstellung sehr reiner $U(C,N)$ -Mischkristalle geeignet ist.

4.2 Experimenteller Teil

4.21 Ausgangsstoffe

Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- A) UO_2 : Als Urandioxid wurde nuklearreines Pulver der Firma NUKEM (Wolfgang/Hanau) verwendet. Es ist überstöchiometrisch und hat eine Zusammensetzung UO_{2+x} ($0 < x < 0,25$)
- B) C: Spektralreines Graphitpulver der Firma Ringsdorff AG.
- C) UC: Geschmolzenes Urancarbid der Firma NUKEM. Es ist sehr dichtes, grob kristallines Material mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,8 % und einem Sauerstoffgehalt kleiner als 100 ppm.

Außerdem wurden vorreagierte Pellets verwendet (d.h. gepreßtes Pulvergemisch aus $UO_2 + 3C$, welches bei $1800^\circ C$ im Vakuum behandelt wurde). Dieses gesinterte UC ist porös; der Kohlenstoffgehalt beträgt 4,8 %, der Sauerstoffgehalt ca. 3000 ppm.

- D) Uranmononitrid: Hergestellt durch Zersetzung der höheren Nitride bei $1100^\circ C$ im Vakuum.

- E) N_2 und Ar: siehe Kapitel 2.21 b.

4.22 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Proben fand in einer hochreinen Argon-atmosphäre statt (Argon-Glove-Box).

Die pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden in einem Achatmörser von Hand 30 min. lang gemischt und anschließend gepreßt. Die Preßlinge hatten die Form eines Parallelepipeds mit der Abmessung 20 x 2 x 3 mm.

4.23 Apparative Ausrüstung

A) Rhodiumrohrföfen

In Abb. (13) ist eine Apparatur dargestellt, die für die Carburierung des UO_2 in sauerstofffreier Atmosphäre benutzt

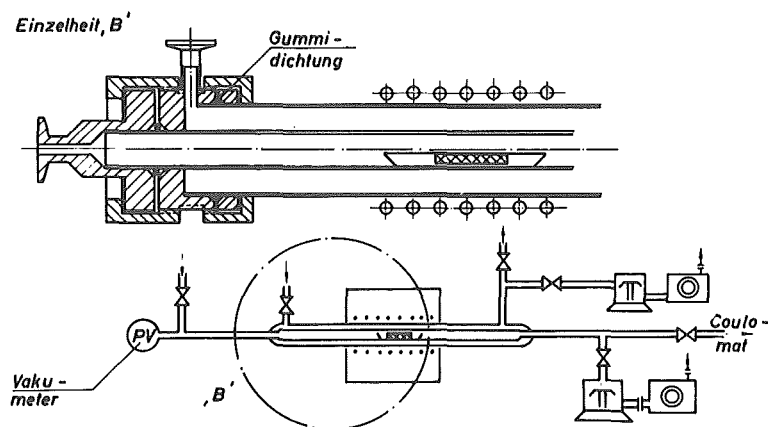


Abb. (13) Rhodiumofen mit doppelwandigem Reaktionsrohr und Probe

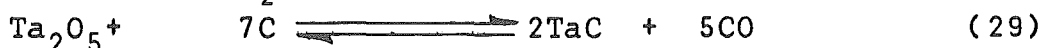
wurde. Durch einen Rhodiumwiderstandsofen kann man in einem keramischen Rohr aus Al_2O_3 die Proben bis auf $1700^{\circ}C$ wahlweise im Gasstrom oder im Vakuum erhitzen. Da aber bei dieser Temperatur das Al_2O_3 sehr gasdurchlässig ist, wurde auch in diesem Fall das System mit dem doppelwandigen Rohr

wie in Kapitel 2.22 verwendet. Durch diese Konstruktion zeigt sich im Reaktionssystem mit steigender Temperatur ein wachsendes Leck, das aber über 1000°C konstant bleibt.

Nach der Entgasung betrug die Leckrate bei Zimmertemperatur $5 \cdot 10^{-7}$ Torr · l/sec., bei 1700°C $1 \cdot 10^{-5}$ Torr · l/sec. Die Regelung der Temperatur erfolgte wie in Kap. 2.22. Die Temperatur wurde mit einem von der Firma Heraeus geeichten Ir, Ir-Rh Thermoelement gemessen. Bei Arbeiten unter strömendem Gas ist der Apparatur zur Bestimmung des bei der Reduktion des Urandioxids entstehenden CO bzw. CO₂ ein Coulometer nachgeschaltet. (Kapitel 4.24)

B) Graphit-Kurzschlußofen mit TaC-Schutztiiegel

Zur Erzeugung von hohen Temperaturen für die Carburierung von UO₂ wurde weiterhin ein Graphit-Kurzschlußofen mit Graphittiegel verwendet, wie er in einer Apparatur der Firma Ströhlein (Düsseldorf) zur Bestimmung von Sauerstoff nach dem Heißextraktions-Trägergas-Verfahren eingebaut ist. Damit kann man die Proben bis zu Temperaturen von 2200°C in einem Argon- bzw. Stickstoffstrom erhitzen. Die Sauerstoffverunreinigungen werden dabei zu Kohlenmonoxid reduziert. Zur Vermeidung direkten Kontakts zwischen Probe und Graphittiegel, durch den Kohlenstoff aus dem Tiegel zur Probe diffundieren und deren Zusammensetzung ändern könnte, wurde zusätzlich ein Ta-Tiegel in den Graphit-Tiegel gesetzt. Beim Entgasen der Apparatur bei 2000°C unter N₂ bildet sich TaC. Das TaC gewährleistet eine Trennung zwischen Graphittiegel und Probe, da Kohlenstoff in diesem Carbid sehr langsam diffundiert und außerdem TaC passiv gegen Stickstoff, Kohlenstoff und UN ist. Um das zu überprüfen, sind folgende Reaktionen thermodynamisch berechnet worden:



Aus der ΔH°_{298} , ΔS°_{298} und der Funktion $C_p = f(T)$ der einzelnen Komponenten jeder Gleichung wurde die freie Reaktionsenthalpie als Funktion der absoluten Temperatur (T) nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta G_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \Delta S^\circ_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad [11]$$

Aus diesen Rechnungen ergaben sich folgende Funktionen der freien Reaktionsenthalpie und der Temperatur:

Für Reaktion

$$(26) \quad \Delta G_T = - 37.000 - 15,8 \cdot T \quad [12]$$

$$(27) \quad \Delta G_T = - 58.900 + 39,9 \cdot T - 6,9 \cdot T \cdot \log T \quad [13]$$

$$(28) \quad \Delta G_T = - 21.900 + 55,6 \cdot T - 6,9 \cdot T \cdot \log T \quad [14]$$

$$(29) \quad \Delta G_T = + 284.300 - 304,8 \cdot T + 20,7 \cdot T \cdot \log T \quad [15]$$

T: in °K

$\Delta G_{(T)}$: in cal/Reaktion

Die freie Reaktionsenthalpie ist mit der Reaktionsgleichgewichtskonstante (K_p) durch folgende Gleichung verknüpft:

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln K_p \quad [16]$$

Da aber bei den Reaktionen (27), (28) und (29) in der Gasphase, und zwar im rechten Glied der Reaktion nur eine Reaktionskomponente auftritt, ist im Gleichgewicht

$$K_p = P_{N_2} \text{ bzw. } CO \quad [17]$$

Daraus kann man den Gleichgewichtsdruck der gasförmigen Reaktionspartner in Abhängigkeit von der Temperatur erzielen. Diese Abhängigkeit zeigt die Abb. (14)

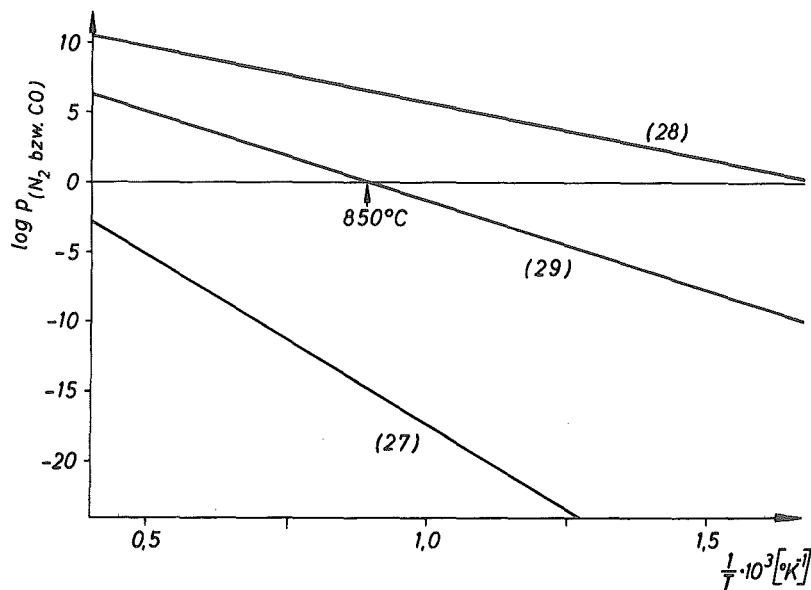


Abb. (14) Der Gleichgewichtsdruck von Stickstoff bzw. Kohlenmonoxid als Funktion der Temperatur für die Reaktionen (27), (28) und (29).

Da das ΔG der Reaktion (26) bei allen Temperaturen negativ ist, ist das Tantalcarbid stabil. Außerdem ist es über 1000°C auch gegen Stickstoff und CO beständig. Man kann also Tantalcarbid als Schutztiegel unter Stickstoff und Kohlenmonoxid verwenden, da unter 1000°C die Reaktionsgeschwindigkeit und die Diffusion dieser Gase sehr gering sind.

C) Modifizierte Sievert-Apparatur mit induktiv beheiztem Graphittiegel

Als letzte Apparatur zur Untersuchung der $\text{U}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ -Mischkristallbildung und Messung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wurde eine modifizierte Sievert-Apparatur gebaut. Sie ist schematisch in (Abb. 15) dargestellt.

Die Apparatur ist im Prinzip dieselbe wie in Abb. (1) (Kap. 2.22a). Nur kann hier die Probe zusätzlich in spülendem Gasstrom behandelt werden. In einem induktiv erhitzten Graphitrohr kann man die Probe unter definiertem Gasdruck sowie unter

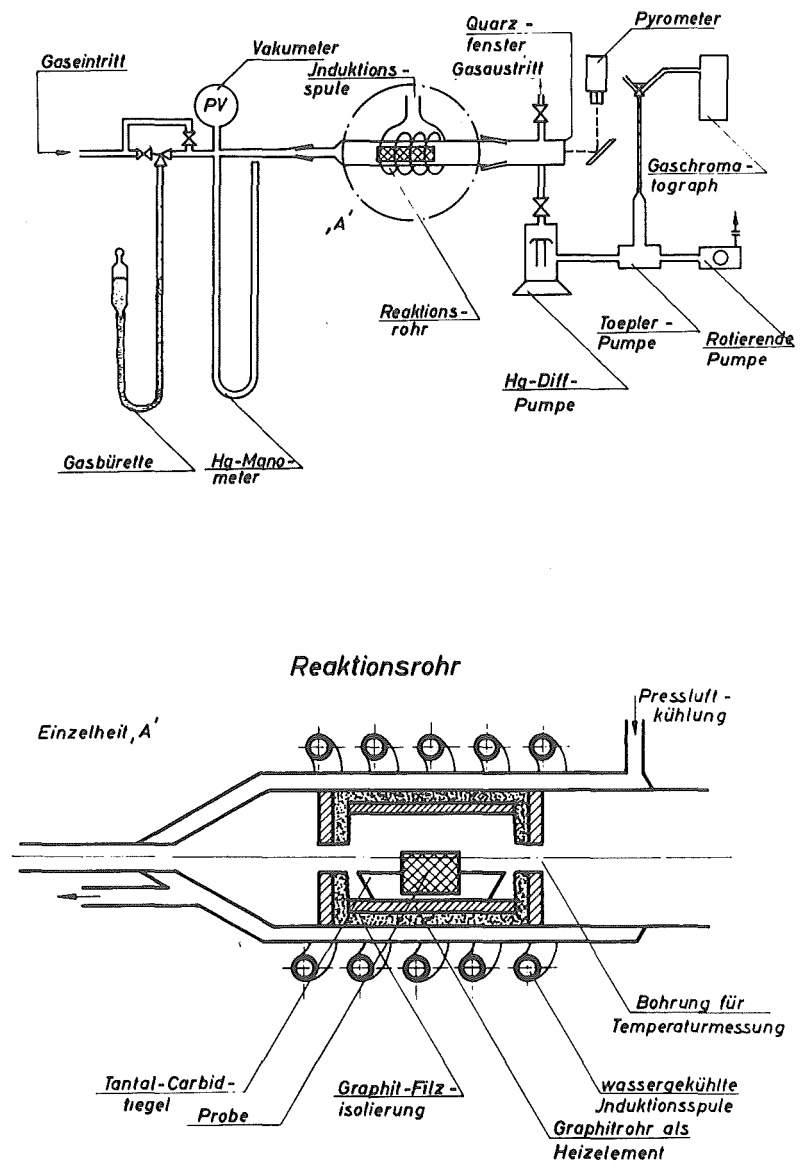


Abb. (15) Schematische Darstellung der modifizierten Sievert-Apparatur mit dem induktiv geheizten Graphittiegel.

Vakuum behandeln. Ein Mantel aus Graphit-Filz vermindert die Wärmeverluste durch Strahlung nach aussen und dadurch die Überhitzung des Quarzreaktionsrohres. Die Temperatur des Quarzrohres hält man durch Luftkühlung unter 900°C . Dadurch wird die Dichtigkeit der Apparatur gewährleistet.

4.24 Identifizierung der Proben

Für dieses Kapitel gilt alles, was unter 2.24 erwähnt ist. Dazu kommt noch folgendes:

A) Coulometrische Bestimmung des Kohlenmonoxids bzw.-dioxids.

Kohlenmonoxid, sofern es im Trägergas (N_2 oder Ar) vorhanden war, wurde durch Schütze-Reagenz (J_2O_5 auf Kieselgel) zu CO_2 oxydiert und anschließend in einer $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung absorbiert. Dadurch entsteht eine gewisse Änderung des vorher eingestellten p_H -Wertes der Lösung. Durch elektrolytische Titration erreicht man den ursprünglichen p_H -Wert. Die Reaktionen in der Lösung laufen nach folgendem Schema ab:

Absorption des CO_2



Dadurch wird der p_H -Wert der Lösung kleiner.

Elektrolyse

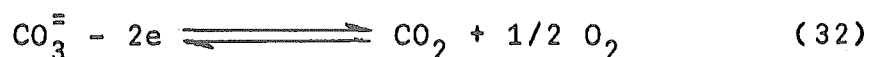
a) An der Kathode:



(p_H -Wert wird größer)

b) An der Anode:

Die Anode ist in einer gesättigten BaCO_3 -Lösung durch Diaphragma von dem Absorptionsgefäß getrennt.



(Verbrauch des BaCO_3)

Die für diese Titration verbrauchte Strommenge ist der CO_2 -Mol-Zahl direkt proportional. Dieses Coulometer hat die Firma Ströhlein (Düsseldorf) geliefert.

B) Gaschromatographische Bestimmung der Entgasungsprodukte

Da bei der Entgasung der in dieser Arbeit untersuchten Proben nur Gemische von CO und N_2 entstanden, wurden sie nach einer gaschromatographischen Trennung volumetrisch bestimmt. Als Kontaktstoff in der Trennsäule ist Graphit verwendet worden, die Säulenlänge betrug 20 m. Als Trägergas konnte man CO_2 benutzen, das nach der Trennsäule in KOH-Lösung absorbiert wurde. Das Gasvolumen konnte man durch eine Mikro-Pipette auf $\pm 0,5$ μl genau bestimmen.

C) Kohlenstoff-Bestimmung

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes wurde die Verbrennungsmethode verwendet. Als Verbrennungsgas wurde ein Argon-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 4 : 1 benutzt. Die entstehende CO_2 -Menge wurde durch das oben beschriebene Coulometer bestimmt.

D) Bestimmung des überstöchiometrischen Sauerstoffes in UO_{2+x}

Es wurde ein von H. Nickel ⁴⁹⁾ entwickeltes Verfahren verwendet. Bei dieser Methode reduziert man den überstöchiometrischen Sauerstoff mit Kohlenstoff zwischen 800 und 1000°C unter Vakuum oder im Trägergas.

Die dabei entstehende CO_2 -Menge entspricht dem x-Wert im UO_{2+x} . In Wirklichkeit aber entsteht bei dieser Reduktion ein Gemisch von CO und CO_2 , dessen Zusammensetzung von der Reduktionstemperatur abhängt. Bei Temperaturen unterhalb 700°C ist

der CO-Anteil praktisch vernachlässigbar. Da man aber in der Praxis, um diese Reduktion schneller zu vervollständigen, Temperaturen bis zu 1200°C verwendet, ist es wichtiger die dafür gebrauchte Kohlenstoffmenge zu wissen als das exakte O : U - Verhältnis der Ausgangssubstanz. Dazu haben wir Mischungen mit dem Verhältnis UO_2 : C wie 1 : 4 hergestellt und mit derselben Geschwindigkeit aufgeheizt wie anschließend die einzelnen Versuche. Die erzeugte CO- und CO_2 -Menge wurde coulometrisch bestimmt. Daraus wurde die verbrauchte Kohlenstoffmenge berechnet, die für die Reduktion eines Mols UO_{2+x} zu stöchiometrischem Urandioxid benötigt wird.

E) Metallographische Untersuchungen

Die Spuren fremder Phasen in den gesinterten U(C,N) Proben wie z.B. freies Uran und UC_2 wurden an metallographischen Schliffen untersucht. Zum Ätzen der Mischkristalle wurde ein Gemisch von 30 ml HNO_3 (65 %), 60 ml Eisessig und 7 Tropfen 40 %ige HF benutzt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.31 Die Karburierung von UO_2 im N_2 -Strom.

Die Phase UO_{2+x} wird, wie auf Seite 43 erwähnt, vom Kohlenstoff in zwei Stufen reduziert. In einem der Vorversuche wurde diese Reduktion im Rhodiumofen unter Stickstoffstrom durch coulometrische Titration des entwickelten CO bzw. CO_2 verfolgt. In Abb. (16) ist diese Reduktionsgeschwindigkeit (μg Sauerstoff/sec) gegen die Zeit während des Aufheizprozesses aufgetragen. Man sieht daraus deutlich, daß die Reduktion des überstöchiometrischen Sauerstoffes zwischen 700° und 1000°C stattfindet. Aus der Peakfläche kann man die dazu verbrauchte Kohlenstoffmenge berechnen. Die Reduktion zu Carbid- bzw. die Carbonitridbildung setzt bei 1300°C ein, während sie erst oberhalb 1600°C vervollständigt wird. Der Ofen wurde erst dann abgeschaltet, als die Konzentration des CO im N_2 -Trägergas am Ofenausgang den Blindwert erreicht hatte. Dieser Blind-

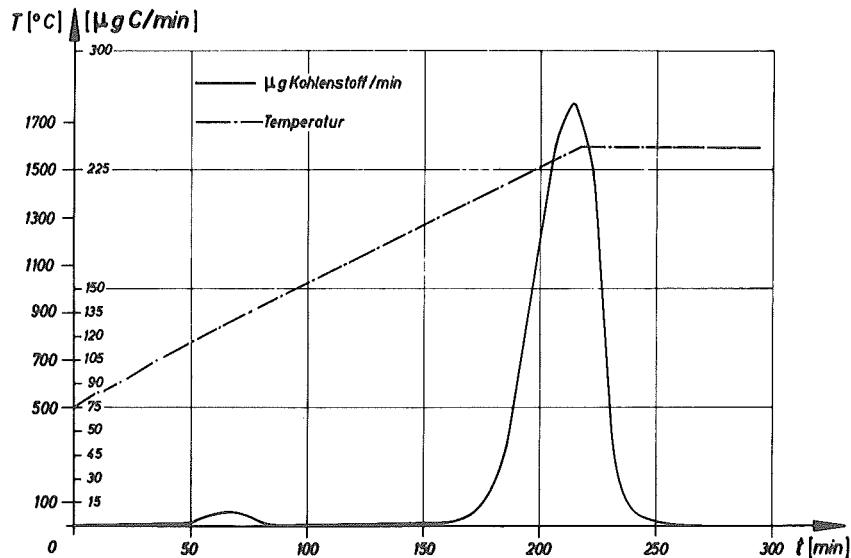


Abb. (16) Die Geschwindigkeit der Reduktion von UO_{2+x} durch Kohlenstoff im N_2 -Strom während des Aufheizens der Probe.

wert wurde durch Anwendung von reinem gepreßtem Graphit bei 1600°C bestimmt.

Bei diesem Versuch wurde eine Mischung von UO_2 mit mehr als 3 g - Atom Kohlenstoff verwendet. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die UO_2 -Phase verschwunden war, während ein U(C,N) -Mischkristall als Hauptphase mit Spuren von Graphit vorlag.

Dadurch wurde gezeigt,

- A) daß man durch coulometrische Bestimmung des bei der Carburierung von Urandioxid entwickelten CO den Reaktionsverlauf verfolgen und das Ende dieser Reduktion bestimmen kann,
- B) daß bei der Carburierung von UO_2 im N_2 -Strom bei 1600°C das Endprodukt ein Mischkristall des Uranmonocarbids und Uranmononitrids und nicht Uranmononitrid ist, wie aus der

freien Enthalpie der Reaktion (22) (Kap. 4.11)



zu erwarten wäre.

Durch weitere ähnliche Versuche ist gezeigt worden, daß die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus bei der Reduktion von UO_2 mit C im N_2 -Strom von der beigemischten Kohlenstoffmenge abhängig ist; und zwar ist bei Gemischen mit Mol-Verhältnissen C : UO_2 größer als 2,8 die Geschwindigkeit während der ganzen Reduktionsdauer von der Temperatur abhängig. Das Profil der Abb. (16) bleibt für diese Gemische unverändert. Nur in Fällen einer zu schnellen Aufheizgeschwindigkeit bis zu 2000°C beobachtet man eine gewisse Verzögerung am Ende der Reaktion. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Probe oberhalb 1900°C sehr stark sintert und die gasförmigen Reaktionspartner (CO und N_2) nur durch Diffusion entfernt werden können. Dieser Effekt wird allerdings etwas durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase (N_2 , CO) bei den hohen Temperaturen vermindert.

Bei Gemischen C : $\text{UO}_2 = y$ mit $2 \leq y \leq 2,8$ beobachtet man eine wesentliche Änderung des Kurvenprofils in Abb. (16). Nur ungefähr die Hälfte des gesamten UO_2 wird wie bei den anderen Gemischen reduziert, dann aber nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Das Reaktionsende wird erst nach 20 Stunden erreicht, während Proben, die reicher an Kohlenstoff sind, schon nach 3 bis 4 Stunden vollständig reduziert werden.

Die Ergebnisse dieser Vorversuche lassen vermuten, daß die Kohlenstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für diese Reaktion ist.

4.32 Herstellung von UN und U(C,N)-Mischkristallen aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom.

A) Vorversuche im Rhodiumrohrföfen

Mischungen aus Urndioxid und verschiedenen Mengen Kohlenstoff

$[UO_2 + (2+x)C]$ wurden in dem Rhodiumrohrföfen Abb. (13) im N_2 -Strom carburiert. Dabei sollten nach der Reaktion



wie thermodynamische Überlegungen zeigen (siehe auch Kap. 4.11), Mischungen aus UN und xC entstehen.

Um Mischkristalle der Zusammensetzung $U(C_xN_{1-x})$ nach der Reaktion



zu erhalten, mußte das Reaktionsgemisch entgast werden. Das wurde folgendermaßen versucht:

- I) Der Reaktionsraum wurde bei $1600^\circ C$ bis zu ca. 10^{-3} Torr evakuiert und dann abgekühlt.
 - II) Der unter Stickstoff (1Atm.) stehende Reaktionsraum wurde von 1600° auf $1300^\circ C$ abgekühlt und dann bis 10^{-4} Torr evakuiert (Pumpzeit ca. 1 Std.). Dann wurde der Ofen abgeschaltet.
 - III) Der Ofen wurde abgeschaltet und während des Abkühlens evakuiert. Die Abkühlungszeit war verhältnismäßig lang: Von 1600° auf $1300^\circ C$ ca. 30 min., von 1300° auf $1000^\circ C$ ca. 45 min. und von $1000^\circ C$ bis auf $300^\circ C$ 3 Stunden.
- Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 6 zusammengefasst. Aus diesen Ergebnissen kann man folgende Rückschlüsse ziehen:
- a) Ein großer Teil der Proben wurde bei der Arbeitsweise I und III mehr oder weniger oxydiert. Trotz des doppelwandigen Rohres ist also bei der Temperatur die Leckrate des Reaktionssystems so groß, daß eine Verunreinigung mit Sauerstoff nicht vermieden werden konnte.

- b) Aus den ermittelten Mischkristallzusammensetzungen und der

Tabelle 6

Ausgangs- zusammensetzung	Art der Durchführung	Hauptphase Gitterkonstante Zusammensetzung \AA x in $U(C_xN_{1-x})$		Nebenphase +) Verbindung rel.Intensität	
$UO_2 + 2,09 \text{ C}$	I	4,90	0,15	UO_2	s.
	II	4,898	0,12	UO_2	Sp.
	III	4,89		UO_2	s.s.
$UO_2 + 2,29 \text{ C}$	I	4,908	0,27	UO_2	s.s.
	II	4,896	0,10		
	III	4,91		UO_2	s.s.
$UO_2 + 2,50 \text{ C}$	I	4,916	0,38	UO_2	Sp.
	II	4,899	0,14	Graphit	Sp.
	III	4,899-4,944			
$UO_2 + 2,70 \text{ C}$	I	4,925	0,51	UO_2	Sp.
	II	4,88	0,00	Graphit	Sp.
	III	4,90-4,94			
$UO_2 + 2,90 \text{ C}$	I	4,928	0,55	UO_2	s.s.
	II	4,898	0,13	Graphit	s.s.
	III	4,945	0,78		

+) s = schwach, s.s. = sehr schwach, Sp. = Spuren

Unschärfe der Röntgenlinien geht hervor, daß die relativ kurzen Entgasungszeiten bei den verwendeten Temperaturen die Bildung eines reinen Mischkristalls verhindern.

- c) Mit Arbeitsweise II entsteht als Hauptphase fast immer reines UN, welches mit geringen Mengen Kohlenstoff einen U(C,N)-Mischkristall bildet. Das kann man folgendermaßen erklären:

Während der Abkühlung von 1600° auf 1300°C reagieren die UN bzw. U(C,N)-Verbindungen sehr rasch mit dem vorhandenen Stickstoff unter Bildung des bei 1300°C stabilen hexagonalen Diurantrinitrids. Dieses wird anschließend unter Vakuum bei derselben Temperatur zu UN zersetzt, kann aber weiter mit Kohlenstoff reagieren und maximal eine Zusammensetzung $\text{UC}_{0,15}\text{N}_{0,85}$ erreichen. Es scheint, daß diese Zusammensetzung bei 1300°C einen Zersetzungsdruck hat, der unter dem Endvakuum der Pumpe liegt.

- d) Bei der Abkühlungsart (III) kann ein Mischkristall mit bestimmter Zusammensetzung nicht gebildet werden, da sich die Temperatur kontinuierlich ändert. Das bedeutet, daß die Zusammensetzung des nach der Reaktion (23) gebildeten $\text{UC}_x\text{N}_{1-x}$ Mischkristalles nicht von der zur Verfügung stehenden Kohlenstoffmenge ($x\text{C}$), sondern von der Temperatur abhängig ist. Bei dem Verfahren III verhindert man also die Einstellung des Gleichgewichtes in der Reaktion (23).

- B) Herstellung von UN durch die Reduktion des UO_2 mit C im Stickstoffstrom.

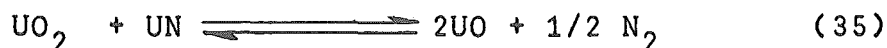
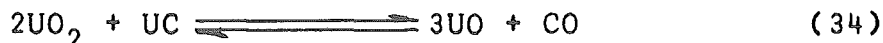
In Kap. 4.12 ist aus thermodynamischen Daten abgeschätzt worden, inwieweit man aus UO_2 und C reines UN herstellen kann.

Die Summenreaktion



läuft wahrscheinlich unter Zwischenbildung von UC, welches mit

N_2 zum thermodynamisch stabileren UN reagiert. Es sind aber während der Reduktion noch andere Reduktionen möglich, z.B.



Das hypothetische UO löst sich in UN bzw. UC unter Mischkristallbildung und wird anschließend von dem vorhandenen Kohlenstoff reduziert. Nach Ablauf eines großen Teiles der Reduktion werden der Rest Sauerstoff und Kohlenstoff als UO bzw. UC in UN gelöst. Es bildet sich so ein Mischkristall $U(N_{1-x-y}C_xO_y)$. Die Größen x und y sind in diesem Mischkristall miteinander durch die Gleichung

$$x = y + \check{x} \quad [18]$$

verbunden, wobei

$$\check{x} = \text{Teile Kohlenstoff} - 2 \times \text{Teile } UO_2 \quad [19]$$

bedeutet.

Der Anteil von x und y im $U(N_{1-x-y}C_xO_y)$ -Mischkristall ist im Gleichgewicht mit der Gasphase von den Partialdrucken des Stickstoffs (p_{N_2}) und Kohlenmonoxyds (p_{CO}) abhängig. Die thermodynamischen Überlegungen von S. Imoto und H.J. Stöcker⁴⁸⁾ zur Abschätzung der Größen x und y zeigen, daß bei der Herstellung von UN aus einem Gemisch von $UO_2 + 2C$ im N_2 -Strom die Reinheit des Produktes durch die Konzentration von CO im verwendeten Stickstoff vorgegeben ist, wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Phase außer Betracht läßt.

Es ist nun versucht worden, diese thermodynamischen Überlegungen durch experimentelle Ergebnisse zu bestätigen. Es wurden also Mischungen von $UO_2 + xC$ hergestellt, wobei x im engen Bereich um 2 variiert wurde. Hierzu wurde die unter 4.23 B) beschriebene Apparatur verwendet. Die Reduktion fand hauptsächlich unter

N_2 -Strom bei $1600^\circ C$ statt. Zu ihrer Vervollständigung wurde die Probe anschließend auf $1900^\circ C$ erhitzt bis die Konzentration des CO im N_2 den Blindwert nach der Entgasung des Reaktionstiegels erreicht hatte. Anschließend wurde die Probe unter Argon ca. 1 Stunde lang erhitzt und dann abgekühlt. In Tab. (7) sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die auf diese Weise erhalten worden sind.

Tabelle 7

Probe Nr.	Zusammensetzung $UN_{1-x-y}C_xO_y$			Röntgen Anal.		CO-Enddruck in Argon
	x aus C/ UO_2	x aus C-Anal.	y aus O-Anal.	Phasen	$a_o(\text{\AA})$	
1	0,00	0,08	--	+) MK+ UO_2	4,8889	$7 \cdot 10^{-6}$
2	0,18	0,14	0,037	MK	--	$3,5 \cdot 10^{-6}$
3	0,36	0,32	0,014	MK	4,9096	$7 \cdot 10^{-6}$
4	0,52	0,43	0,006	MK	4,9205	$5,2 \cdot 10^{-6}$

+) MK = Mischkristall

Die Diskrepanz zwischen dem C-Gehalt des Produktes und der in die Mischung eingesetzten Kohlenstoffmenge ist einerseits auf partielle Verbrennung durch den Sauerstoff des Trägergases während der Versuchszeit, andererseits auf die ungenaue Bestimmung des überstöchiometrischen Sauerstoffs im Ausgangsmaterial UO_{2+x} zurückzuführen. In Probe 1 sind neben UO_2 noch 8 Atomprozent Kohlenstoff vorhanden, welche mit UO_2 nicht reagiert hatten. Es scheint, daß die Kohlenstoffdiffusion bei den verwendeten Temperaturen nicht ausreicht, um Mischungsinhomogenitäten überwinden und die Reaktion bis zum Ende führen zu können. Bei den anderen Proben (2-4) dagegen ist das Produkt aber gut homogen. Vermutlich handelt es sich bei den Proben 2-4 um Mischkristalle, in denen der Sauerstoff und Kohlenstoff gelöst sind. Diese U(N,C,O)-Mischkristalle spalten unter den vorliegenden Bedingungen kein CO ab. Probe 1 enthält noch freies UO_2 . Die zwei Phasen werden vermutlich bei $1900^\circ C$ im N_2 -Strom und einem CO-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ Atm. gegen-

einander passiv sein.

Das beweist also, daß nach der Reaktion (25) reines UN nur schwer zu erhalten ist, dagegen bilden sich reine Carbonitride ohne Schwierigkeiten. Die UO-Konzentrationen (y -Werte) in $UN_{1-x-y}C_xO_y$ entsprechen in guter Näherung den von S. Imoto und H.J. Stöcker⁴⁸⁾ berechneten Reinheiten.

Metallographische Untersuchungen an der Probe zeigten, daß die Proben 1 und 2 Spuren von metallischem Uran enthielten. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, daß mit wachsendem Sauerstoffgehalt die Stabilität der U(N,C,O)-Phase abnimmt, so daß bei 1900°C im Argon-Strom eine Zersetzung dieser Phase unter Freigabe von metallischem Uran zu beobachten ist.

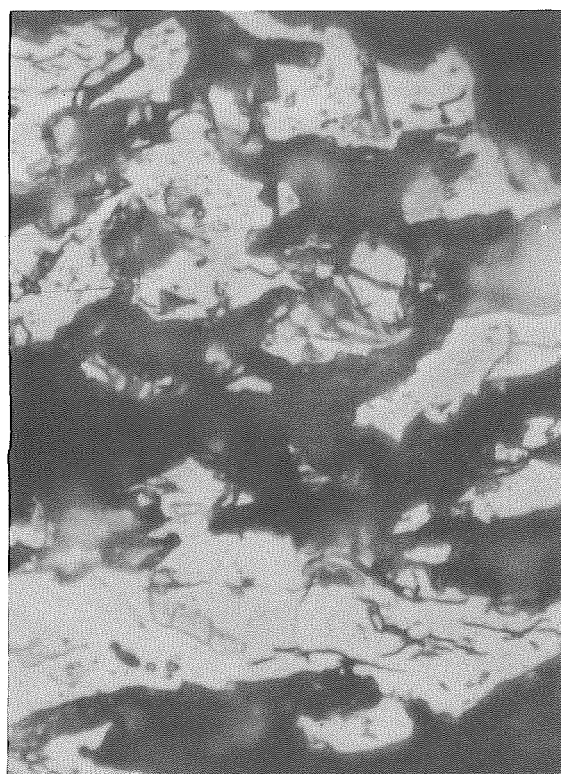
C) Herstellung von U(C,N)-Mischkristallen aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom.

Wie oben erwähnt, ist die Herstellung der reinen UN-Phase aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom nur sehr schwer, wenn überhaupt realisierbar. Die Bildung von Mischkristallen des Mononitrides und Monocarbides dagegen gelingt auf diese Weise verhältnismäßig leicht. Es wurde also zunächst versucht, nach dieser Methode U(C,N)-Mischkristalle mit verschiedenen Zusammensetzungen zu gewinnen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 8 zusammengefaßt.

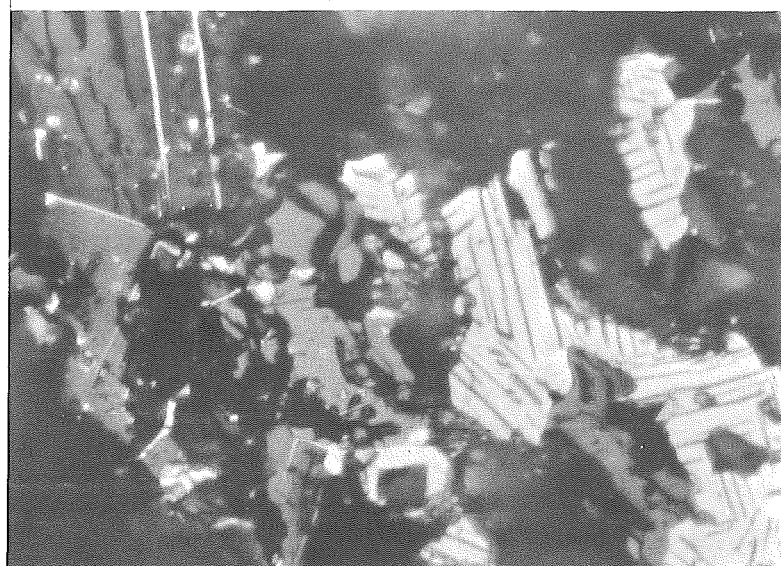
Die Ergebnisse aus den Proben 11 - 16 sind ähnlich den in Tabelle (7) aufgeführten und in gleicher Weise zu interpretieren. Abb. 17a) zeigt eine charakteristische Stelle im metallographischen Schliff der Probe 12. Man erkennt die UO_2 -Phase (grau) neben der UN-Phase (hell) und in der UO_2 -Korngrenze metallisches Uran. Letztes ist wahrscheinlich durch Zersetzung des U(N,C,O)-Mischkristalles, der thermodynamisch instabiler als das reine Uranmononitrid sein muß, entstanden. Röntgenaufnahmen bewiesen, daß die Proben 17 - 19 sehr homogen kristallisiert waren. Abb. 17 b) zeigt das Gefüge eines solchen Sinterkörpers. Es ist frei von fremden Phasen. Mischkristalle in dieser Zusammensetzung sind also am besten - wie vorstehend beschrieben - zu erhalten. Proben mit höherem Kohlenstoffgehalt, wie z.B. die Probe 20, zeigen



a)



b)



c)

Abb. (17) Metallographische Schliffbilder dreier aus UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom hergestellter $\text{U}(\text{C},\text{N})$ -Proben

Tabelle 8

Probe Nr.	$x^{+})$ in $U(C_x N_{1-x})$	a_o Angström	$x^{++})$ in $U(C_x N_{1-x})$
11	0,079	4,8889	0,00
12	0,089	4,8900	0,01 ₆
13	0,125	4,8979	0,12 ₅
14	0,148	4,9000	0,15 ₆
15	0,325	4,9100	0,29 ₇
16	0,428	4,9205	0,44 ₄
17	0,652	4,9350	0,64 ₆
18	0,802	4,9455	0,79 ₅
19	0,858	4,9494	0,85 ₀
20	1,03	4,9527	0,89 ₃

+) Aus C-Analyse

++) Aus der Gitterkonstante

dagegen im Röntgenbeugungsbild und nach metallographischen Untersuchungen zwei Phasen: $U(C,N)$, welches nicht mehr als 90 % UC enthält und je nach Behandlungstemperatur Kohlenstoff oder UC_2 . Abb. 17c) zeigt diesen zweiphasigen Bereich in der Probe 20. Das Anätzen der Schiffe war je nach Mischkristall unterschiedlich schwer. Die Verbindungen, die wenig Kohlenstoff enthielten, zeigten sich gegenüber dem Ätzmittel passiver als die mit geringem Stickstoffgehalt. Eine eindeutige Abhängigkeit der Ätzbarkeit von der Zusammensetzung konnte nicht festgestellt werden; es hat sich aber gezeigt, daß die leicht hydrolysierbare UC-Phase durch Zusatz von UN offensichtlich stabilisiert wird.

4.33 Herstellung von UC-UN-Mischkristallen aus UN und Kohlenstoff

a) Theoretische Betrachtung

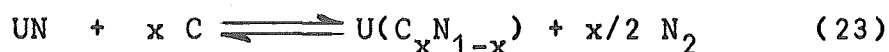
Das reine Uranmononitrid zersetzt sich im Hochvakuum durch längeres Erhitzen oberhalb 1600°C. In Anwesenheit von Kohlenstoff entsteht aber ein messbarer Zersetzungsdruck schon oberhalb 1100°C. Dieser Druck bleibt allerdings bei einer vorgegebenen Temperatur nicht konstant. Wenn man annimmt, daß diese Reaktion nach folgendem Schema (22) verläuft



müßte der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs nach dem Phasengesetz nur von der Temperatur abhängig sein. Da in diesem Fall gleichzeitig 4 Phasen vorhanden sind, ist die Anzahl der Freiheitsgrade = 1.

$$(\text{Freiheitsgrad}) \quad f = 3 \quad (\text{Komp.}) - 4 \quad (\text{Phasen}) + 2 = 1 \quad 20$$

Man findet aber, daß der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs bei derselben Temperatur durch die Zusammensetzung verändert wird. Man hat also in diesem Fall den Freiheitsgrad 2 und kann daraus schließen, daß 3 Phasen vorhanden sein müssen: D.h. UN und UC liegen als eine Phase $\text{U}(\text{C}, \text{N})$ im Bodenkörper vor; sie bilden also Mischkristalle. Die Reaktion kann man jetzt folgendermaßen umschreiben:

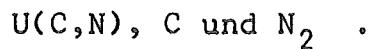


und im Gleichgewicht

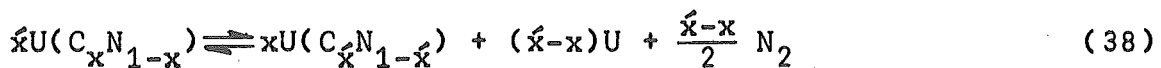
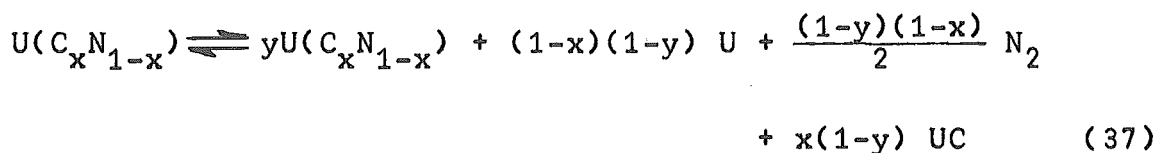


wobei die Differenz $(\bar{x}-x)$ gegen Null geht. Im Gleichgewicht werden also die Mischkristalle $\text{U}(\text{C}_x \text{N}_{1-x})$ und $\text{U}(\text{C}_{\bar{x}} \text{N}_{1-\bar{x}})$

identisch, und man rechnet dann nur mit 3 Phasen



Infolgedessen hat dieses Phasensystem 2 Freiheitsgrade. Wenn man eine Mischung von Uranmononitrid und Kohlenstoff mit dem Molverhältnis $1 : x$ ($x < 1$) in einem geschlossenen, evakuierten Gefäß oberhalb 1200°C erhitzt, dann stellt sich ein bestimmter N_2 -Druck ein. Unter Freigabe von Stickstoff bildet sich - wie beschrieben - ein Mischkristall, dessen Zusammensetzung aus dem Druck und der Temperatur gleichzeitig vorgegeben ist. Evakuiert man dieses Gefäß kurz und schließt es wieder ab, dann stellt sich ein neuer Gleichgewichtsdruck ein, der kleiner ist als der zuerst gemessene Wert. Die Zusammensetzung des Mischkristalles $U(C_x N_{1-x})$ ist damit geändert. Der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs in der Reaktion (36) vermindert sich mit zunehmendem x , d.h. mit abnehmendem N_2 -Gehalt. Durch Wiederholung des Prozesses wird der N_2 -Druck allmählich kleiner bis kein freier Kohlenstoff mehr vorhanden ist. In diesem Fall hat das System drei Freiheitsgrade. Man kann jetzt den Druck und die Temperatur bis zu einer gewissen Grenze variieren, ohne daß sich die Zusammensetzung ändert. Bei starker Verminderung des Druckes zersetzt sich der Mischkristall unter Freigabe von metallischem Uran. Dies kann nach folgenden Reaktionen geschehen:



Bei der Reaktion (37) bleibt die Zusammensetzung des Mischkristalls unverändert, was aber im Widerspruch zum Phasengesetz steht. Die Zersetzung muß also nach dem Schema (38) verlaufen.



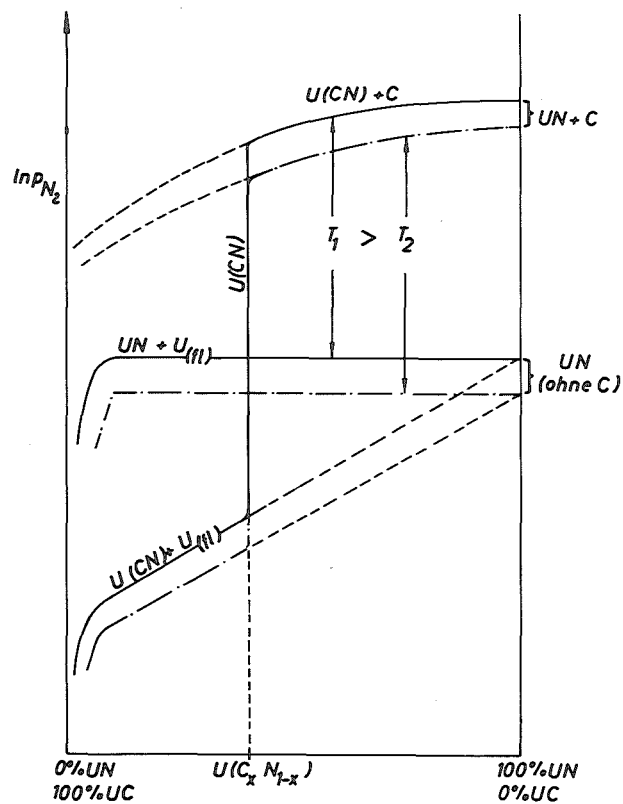


Abb. (18) Der isotherme Verlauf des Gleichgewichtsdruckes eines $(UN + xC)$ -Gemisches als Funktion der Zusammensetzung des UC-UN-Mischkristalles (qualitativ).

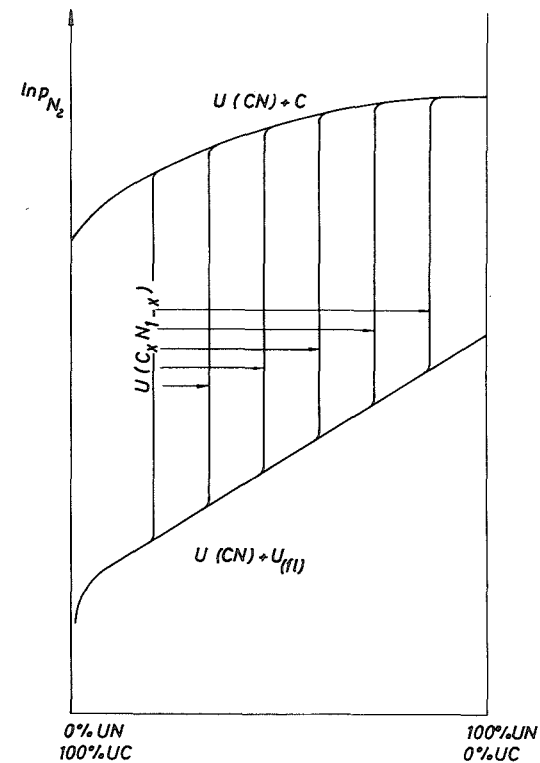


Abb. (19) Das Phasendiagramm des quasi-binären Systems UC-UN bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck.

Aus diesen Überlegungen sind die Abbildungen 18 und 19 entstanden. Abb. 18 zeigt qualitativ den isothermen Verlauf des Stickstoffzersetzungsdruckes eines Gemisches $\text{UN} + x\text{C}$ in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung (N_2 -Gehalt in der festen Phase), wie es aus einigen experimentellen Ergebnissen hervorgeht. Hierbei wird zuerst der N_2 -Druck mit abnehmendem N_2 -Gehalt der festen Phase kleiner bis kein freier Kohlenstoff mehr vorhanden ist. Dannach ändert sich der Gleichgewichtsdruck sprunghaft bis zu sehr niedrigen Werten und wird schließlich im zweiphasigen Bereich $\text{U}(\text{C},\text{N})$, U wieder vom N_2 -Gehalt des Mischkristalles abhängig. Extrapoliert man diesen letzten Kurvenabschnitt bis zur Zusammensetzung UN, so erreicht man den Zersetzungsdruck von reinem UN bei derselben Temperatur, welcher unabhängig vom Mischungsverhältnis $\text{UN} : \text{U}$ ist. Dieser Druck liegt wesentlich niedriger als alle Gleichgewichtsdrucke im $\text{U}(\text{C},\text{N}) + \text{C}$ - System und ist gleich oder größer als der Zersetzungsdruck einer $\text{U}(\text{C},\text{N})$ -Verbindung. Die Biegungen der Kurven im Bereich des sehr niedrigen N_2 -Gehaltes beruhen auf der Löslichkeit von Stickstoff im flüssigen Uran. Abb. (19) zeigt denselben Verlauf für verschiedene Mischungsverhältnisse ($\text{UN} + x\text{C}$).

Aus diesen Vorversuchen und Überlegungen geht hervor, daß man aus Mischungen von UN mit Kohlenstoff über die thermische Zersetzung im Vakuum einphasige Produkte erhalten kann.

b) Experimentelles und Ergebnisse

Preßlinge aus Uranmononitrid und Graphitpulver in verschiedenen Mischungsverhältnissen wurden unter Vakuum bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Kleine Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und denen der Mischkristalle können einerseits auf die kleinen Einwaagen von Kohlenstoff, andererseits auf den vorhandenen freien Kohlenstoff der Produkte zurückgeführt werden.

Mit den Proben 12/H bis 38/H werden Vorversuche durchgeführt.

Tabelle 9

Probe Nr.	Ausgangs- Zusammensetzung	Entgasungsbddg.		Zusammensetzg. (x in UC_xN_{1-x})		Bemerkungen ++)
		Temp. (°C)	Dauer (h)	aus Analyse+)	aus Gitterkonst.	
12/H	UN + 0,75 C	1610	6	0,77	0,78	U(C,N)
14/H	UN + 0,25 C	1520	6	0,21	0,21	U(C,N)
15/H	UN + 0,25 C	1450	6	0,20	0,17	U(C,N),C
16/H	UN + 0,75 C	1450	10	0,64	0,66	U(C,N),C
19/H	UN + 0,50 C	1570	6	0,46	0,47	U(C,N)
38/H	UN + 0,50 C	1330	6	0,26	0,28	U(C,N),C
40/H	UN + 0,70 C	1550	6	0,68	0,67	U(C,N)
42/H	UN + 0,40 C	1550	19	0,40	0,38	U(C,N)
43/H	UN + 0,90 C	1620	20	0,76	0,80	U(C,N),C
44/H	UN + 0,20 C	1450	18	0,19	0,17	U(C,N)
45/H	UN + 1,00 C	1610	18	0,75	0,78	U(C,N),C
46/H	UN + 0,10 C	1360	18	0,10	0,10	

+) Berechnet aus dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Probe

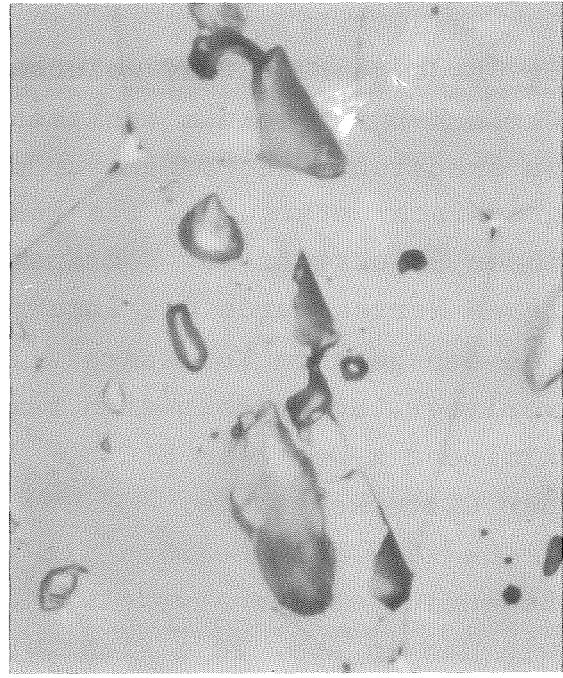
++) Metallographisch nachgewiesene Phasen

Es wurde geprüft, auf welchen Temperaturbereich man ein $UN+xC$ -Gemisch unter Vakuum erhitzen muß, um einen UC_xN_{1-x} -Mischkristall zu erhalten. Die Proben wurden röntgenographisch und metallographisch untersucht. Die Reaktionsprodukte wurden zusätzlich auf ihren Stickstoff- u. Kohlenstoffgehalt analysiert. Aus den erhaltenen Werten wurde die Zusammensetzung ermittelt unter der Annahme daß der gesamte Kohlenstoff im $U(C,N)$ -Mischkristall gebunden vorliegt. So ergeben sich bei Proben mit freiem Kohlenstoff kleinere x -Werte im $U(C_xN_{1-x})$ -Mischkristall als durch Bestimmung der Gitterkonstante.

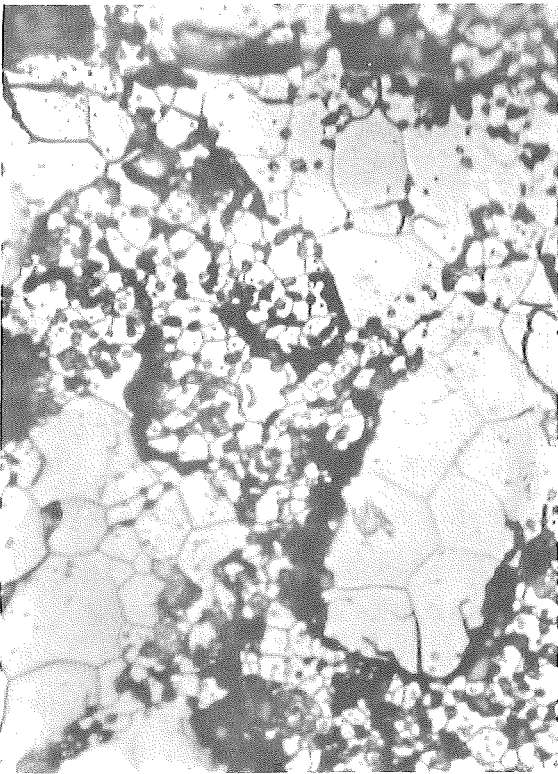
Probe 12/H (ein Gemisch mit viel Kohlenstoff) war trotz der hohen Behandlungstemperatur ($1610^{\circ}C$) einphasig und sehr gut gesintert, wie man in Abb. 20 a sieht. Die Zusammensetzung des Mischkristalls stimmt mit der eingesetzten Kohlenstoffmenge gut überein. Das beweist, daß $U(C,N)$ -Mischkristalle mit hohem Kohlenstoffgehalt bei dieser Temperatur im Hochvakuum beständig sind. Ein Gemisch gleicher Zusammensetzung (Probe 16/H) wurde bei tieferer Temperatur ($1450^{\circ}C$) behandelt. Der Unterschied zwischen der Kohlenstoffmenge im Ausgangsgemisch und der Zusammensetzung des Mischkristalls, die aus der Gitterkonstante berechnet wurde, zeigt, daß in der Probe freier Kohlenstoff vorhanden ist. Dieser Befund wurde auch metallographisch bestätigt. Die Reaktion verläuft also trotz der längeren Entgasungsdauer nicht quantitativ. Diese Versuchstemperatur ($1610^{\circ}C$) ist dagegen zu hoch für ein $(UN+xC)$ -Gemisch mit wenig Kohlenstoff. Bei einem Mischkristall der Zusammensetzung $UC_{0,25}N_{0,75}$ tritt schon nach zweistündiger Behandlung Zersetzung auf. Abb. 20 b zeigt das metallographische Bild dieser Probe. Man sieht deutlich, daß in der Nähe der Oberfläche freies Uran (weiße Phase an der Korngrenze geschmolzen) ausgeschieden ist. Die anderen beiden metallographischen Schliffe in Abb. 20 c und d zeigen das Produkt der gleichen Mischung ($UN + 0,25 C$) bei niedrigen Temperaturen (Proben 14/H; $T = 1520^{\circ}C$ und 15/H; $T = 1450^{\circ}C$). Die Probe 14/H ist homogen und gut kristallisiert, während bei der Probe 15/H nicht reagierter Graphit (schwarze Körner neben $U(C,N)$ -Mischkristallen) vorhanden ist. Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß die auf diese Weise erhaltenen Produkte dem Gleichgewichtszustand nicht entsprechen. Dieses beweist außerdem ein Vergleich der Proben 15/H und 16/H.



a)



b)



c)



d)

Abb. (20) Metallographische Schliffbilder von vier $U(C,N)$ -Proben nach der Entgasung der $(UN + xC)$ -Gemische.

Man sieht, daß in beiden Proben neben $U(C,N)$ -Mischkristallen noch freier Kohlenstoff vorliegt. Nach dem Phasengesetz muß die Zusammensetzung des Mischkristalles in beiden Proben identisch sein, falls sich die Proben im Gleichgewichtszustand befanden. Die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte ist aber sehr unterschiedlich.

Der Reaktionsverlauf zwischen UN bzw. $U(C,N)$ und Kohlenstoff beim Erhitzen unter Vakuum hängt einerseits von der Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs ab; andererseits ist der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsdruck des vorhandenen Systems $U(C,N)+C$ und des durch die Pumpleistung bestimmten Vakuums ein für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmender Faktor. Die Temperaturerhöhung über einen gewissen Wert begünstigt durch den Sinterprozess die Diffusion des Kohlenstoffs. Gleichzeitig wird aber aus dem gleichen Grund die Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt, da das Evakuieren der Poren des Sinterkörpers sehr schwer ist. Man muß also die Proben bei einer Temperatur, bei der nur geringe Sinterung eintritt, lange genug erhitzen. Nach vollständiger Entgasung kann man die Temperatur kurz erhöhen, um dichtgesinterte Körper zu erhalten. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Sintertemperatur nicht zu hoch gewählt wird, da sich sonst an der Probenoberfläche durch Zersetzung freies Uran bildet. Mischkristalle mit großem Stickstoff- und geringem Kohlenstoffgehalt werden aufgrund ihrer geringeren Stabilität leichter als kohlenstoffreiche $U(C,N)$ -Mischkristalle zersetzt.

Nach diesen Richtlinien sind die letzten Proben dieser Versuchsserie behandelt worden. Bei den Proben 43/H und 45/H sieht man, daß sich bei $1610^{\circ}C$ trotz langer Entgasungsdauer der Stickstoff des Mischkristalls durch Kohlenstoff nicht mehr als 80 % ersetzen läßt. Das bedeutet, daß der Gleichgewichtsdruck von N_2 im zweiphasigen Bereich $U(C,N)+C$ bei den kohlenstoffreicheren Mischkristallen sehr klein ist.

E.A. Austin und A.F. Gerds stellten fest, daß die Gitterkonstanten der UC-UN-Mischkristalle zwischen UN und $UC_{0,8}N_{0,2}$ der Vegard'schen Regel folgen.

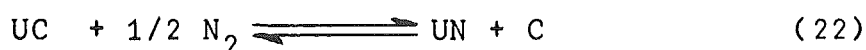
Präparate mit mehr Kohlenstoff als $U(C_{0,8}N_{0,2})$ besitzen unverändert die Gitterkonstante dieser Verbindung. Es handelt sich vermutlich hier um nicht-einphasige Produkte mit freiem Kohlenstoff wie bei unseren Proben 43/H und 45/H.

Nach der Reaktion (23), d.h. durch thermische Entgasung eines Gemisches aus $UN + xC$ können $U(C_xN_{1-x})$ -Mischkristalle mit $0 < x < 0,8$ hergestellt werden. Mischkristalle mit höherem Kohlenstoffgehalt könnten vielleicht durch Pulverisieren eines vorreagierten und gesinterten Gemisches und Nachreagieren dieses Pulvers oder durch Erhitzen bei viel höheren Temperaturen hergestellt werden.

3.34 Reaktion zwischen UC und N₂

a) Theoretische Betrachtung

Nach den vorhandenen thermodynamischen Daten ^{50), 51)} sollen bei 1 Atm. N₂ unterhalb 2000°C die Urannitride stabiler sein als die Urancarbide. In der Einleitung dieses Kapitels ist die errechnete freie Reaktionsenthalpie der Reaktionen



in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (Abb. 11). In der nachfolgenden Tabelle (10) sind die daraus errechneten Gleichgewichtsdrucke des Stickstoffs der Reaktion (22) in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Tab. (10)

T°K	1400	1600	1800	2000
P _{N₂} (Atm)	2,77 · 10 ⁻⁷	1,76 · 10 ⁻⁵	4,7 · 10 ⁻⁴	6,5 · 10 ⁻³
P _{N₂} (mm Hg)	2,1 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻²	3,6 · 10 ⁻¹	4,95

Es sollte sich nach diesen thermodynamischen Rechnungen bei einer Temperatur (T) durch Einwirkung von N₂ auf Uranmonocarbide mit einem höheren Druck (p_{N₂}), als in Tab. (10) angegeben, Uranmononitrid bilden. Bei eigenen Versuchen ist jedoch festgestellt worden, daß sich beim Erhitzen z.B. von Uranmonocarbide (UC) im N₂-Strom bei 1550°C ein Mischkristall bildet, dessen Zusammensetzung -berechnet aus der Gitterkonstante - der Formel UC_{0,2}N_{0,8} entsprach.

Das metallographische Schliffbild dieser Probe zeigt Abb. (21). Kohlenstoff wurde als Graphit ausgeschieden. Die Graphitierung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs wird von Schwermetallen (in diesem Fall Uran) katalysiert und findet schon bei viel niedrigeren Temperaturen als die von sehr reinem Kohlenstoff statt (ca. 2500°C).

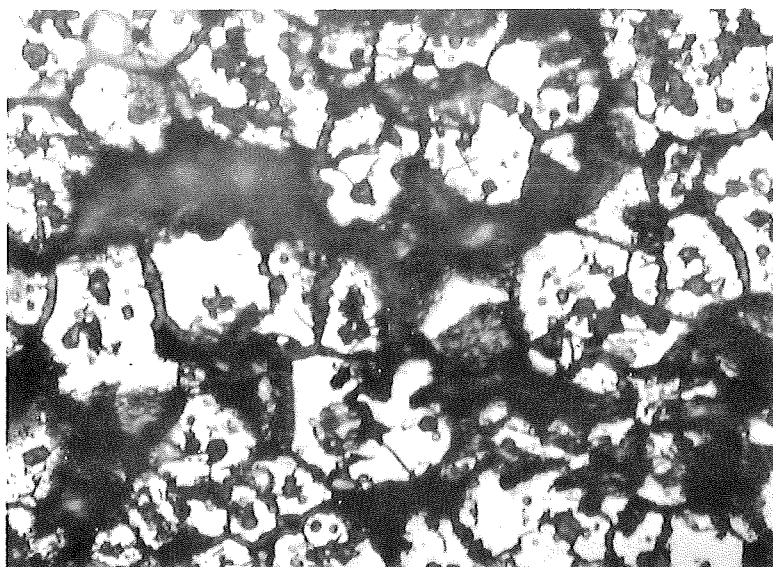


Abb. (21) Das Gefüge einer UC-Probe nach der Behandlung mit Stickstoff bei 1550°C
(Die dunkle Phase ist an den Korngrenzen ausgeschiedener Graphit)

Im Gleichgewicht sind also unterhalb 2000°C drei Phasen vorhanden: $\text{U}(\text{C},\text{N})$, C und N_2 . Nach dem Phasengesetz besitzt ein solches System den Freiheitsgrad 2. Es ist also hier die Zusammensetzung des $\text{U}(\text{C},\text{N})$ Mischkristalles die eine Variable, die durch die Systemsbedingungen bestimmt wird. Es muß demnach bei jeder Temperatur und jedem N_2 -Druck ein Mischkristall mit einer definierten Zusammensetzung im Gleichgewicht mit Kohlenstoff stehen. Die Reaktion von UC mit N_2 wurde zunächst durch

quantitative Gleichgewichtsmessungen untersucht.

b) Die Geschwindigkeit der Reaktion von UC mit Stickstoff

Im N_2 -Strom wurden vorreagierte UC-Pellets bei verschiedenen langen Zeiten auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Reaktionszeit wurde bei niedrigen Temperaturen in 1/2-stündigen, bei den hohen um 1/4-stündige Schritte verlängert. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt analysiert, sowie röntgenographisch und metallographisch untersucht. Der Kohlenstoffgehalt in den Proben war vor und nach der Reaktion unverändert; außerdem stimmte die Zusammensetzung des Mischkristalls, die aus dem N_2 -Gehalt errechnet wurde, mit der nach dem Vegard'schen Gesetz aus der Gitterkonstante erhaltenen gut überein. Bei den reaktionskinetischen Messungen wurden also nur die Debye-Scherrer-Aufnahmen der Produkte ausgewertet. In Tab. (11)

Tabelle (11)

$T^{\circ}C$	1400	1600	1800	2000
t_h	5	2	0,8	0,15

sind die Zeiten, die zur Erhaltung homogener Produkte, d.h. zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Stickstoff und dem $U(C,N)$ Mischkristall bei verschiedenen Temperaturen erforderlich sind, angegeben. Nach der angegebenen Zeit wurde röntgenographisch keine Änderung der festen Phase beobachtet. Die Produkte vor der Einstellung des Gleichgewichtes sind inhomogen und hauptsächlich zweiphasig. Bei $1400^{\circ}C$ z.B. bildet sich während der Reaktionszeit einmal eine $U(C,N)$ -Verbindung mit einer Zusammensetzung, die ungefähr der des Gleichgewichts entspricht, zum anderen tritt eine zweite Phase der ungefähren Zusammensetzung $U(C_{0,8}N_{0,2})$ auf. Diese zweite Phase verschwindet mit der Zeit zugunsten der ersten, ohne daß sich die Gitterkonstante wesentlich ändert.

Beim kurzen Erhitzen eines $(UN + C)$ -Gemisches unter Vakuum bekommt man dagegen ein Produkt, dessen Debye-Scherrer-Aufnahmen ein abgeschwächendes Kontinuum vom UN- zum $UC(6,2,0)$ -Reflex zeigt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Stickstoff-Diffusion im Uranmonocarbid

nicht in der gleichen Weise wie die der C-Diffusion im Uranmononitrid abläuft.

c) Gleichgewichtsmessungen zwischen Stickstoff und einem Gemisch von $U(C,N) + C$.

Dieses Gleichgewichtssystem ist ähnlich dem System $UN_{1,5+x} + N_2$, welches in Kapitel 2 beschrieben wurde. Hier ist die Anzahl der Komponenten und der Phasen um eins erhöht, so daß der Freiheitsgrad des Systems derselbe bleibt. Mit wachsendem N_2 -Druck und verminderter Temperatur nimmt der N_2 -Gehalt in der Probe zu und umgekehrt. Für die Reaktion



geht im Gleichgewicht $(\bar{x}-x)$ gegen 0 und durch ähnliche Überlegungen wie in Kapitel 2.31 ergibt sich bei jeder Zusammensetzung des Mischkristalls, daß

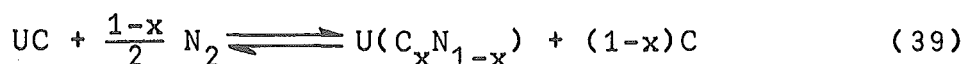
$$\Delta G_{(x)}^{\circ} = -RT \ln p_{N_2} \quad [9]$$

ist. Die daraus errechneten ΔG -Werte für jede Zusammensetzung des $U(C_x N_{1-x})$ -Mischkristalls bei den verschiedenen Temperaturen geben die freie Lösungsenthalpie von 1 Mol N_2 in dieser Phase unter gleichzeitiger Ausscheidung von 2 g-Atom Kohlenstoff ohne Änderung der Zusammensetzung an.

Durch Kombination der Gleichung [9] mit der Gibbs-Helmoltz'schen Gleichung kann man ΔH° und ΔS° derselben Reaktion errechnen. In einer modifizierten Sievert-Apparatur wurde vorreagiertes UC unter verschiedenen Temperaturen und N_2 -Drucken bis zum Gleichgewicht erhitzt. Um sicher zu sein, daß sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurden die Proben doppelt so lange auf der Temperatur gehalten, die bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 9) als Minimalzeit gefunden wurde. Danach wurden die Proben durch Abschalten der induktiven Heizung schnell unter gleichzeitigem Abpumpen des Stickstoffs abgekühlt, damit keine Änderung der Zusammensetzung im Bodenkörper auftrat. Die Zusammensetzung der Produkte wurde durch

N₂-Bestimmung nach Kjeldahl sowie bei mehreren Proben zusätzlich nach dem Dumas-Verfahren ermittelt.

Bei der Reaktion (39) entsteht ein Produkt,



in welchem man die Zusammensetzung des Mischkristalls aus dem Stickstoffgehalt (N) nach der Formel

$$1-x = \frac{N}{100-N} \cdot \frac{250}{14} \quad [21]$$

ermitteln kann.

Die dadurch ermittelten Werte wurden immer mit den aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen gemessenen Gitterkonstanten verglichen. Das Vergard'sche Gesetz wurde in dieser Mischkristallreihe wiederholt bestätigt.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischkristalle vom Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs zeigt Abb. (23). Die isothermen Kurven verlaufen mit abnehmendem N₂-Druck asymptotisch zu dem reinen UC. Diese Zusammensetzung kann aber unter Vakuum bis zu 1×10^{-1} Torr selbst bei 2000°C nicht erreicht werden.

Die Temperaturen sind pyrometrisch bestimmt worden. Es wurden Temperaturschwankungen während der Glühzeit beobachtet. Die Temperaturen der Isotherme werden mit $\pm 20^\circ\text{C}$ Fehler angegeben. Abb. (24) wurde aus der Abb. (23) umkonstruiert. Sie zeigt den Gleichgewichtsdruck von N₂ oberhalb verschiedener Zusammensetzungen des U(C,N)-Mischkristalls als Funktion der reziproken Temperatur. Diese Funktion $\log p_{\text{N}_2} = f(1/T)$ ist für alle Zusammensetzungen in erster Näherung gerade, was bedeutet, daß die Lösungsenthalpie (proportional der Kurvensteigung) unabhängig von der Temperatur ist. Hier ist noch ein Meßpunkt, der durch Verschmelzen einer Probe mit ca. 5 % C unter 250 Torr N₂-Druck ermittelt wurde. Die Temperatur von ca. 3000°C ist aus der Ofenleistung geschätzt. Dieser Meßpunkt liegt in der Verlängerung der Kurve für die Zusammensetzung UC_{0,9}N_{0,1}. Man kann daraus schließen, daß diese Funktion zu den höheren Tempera-

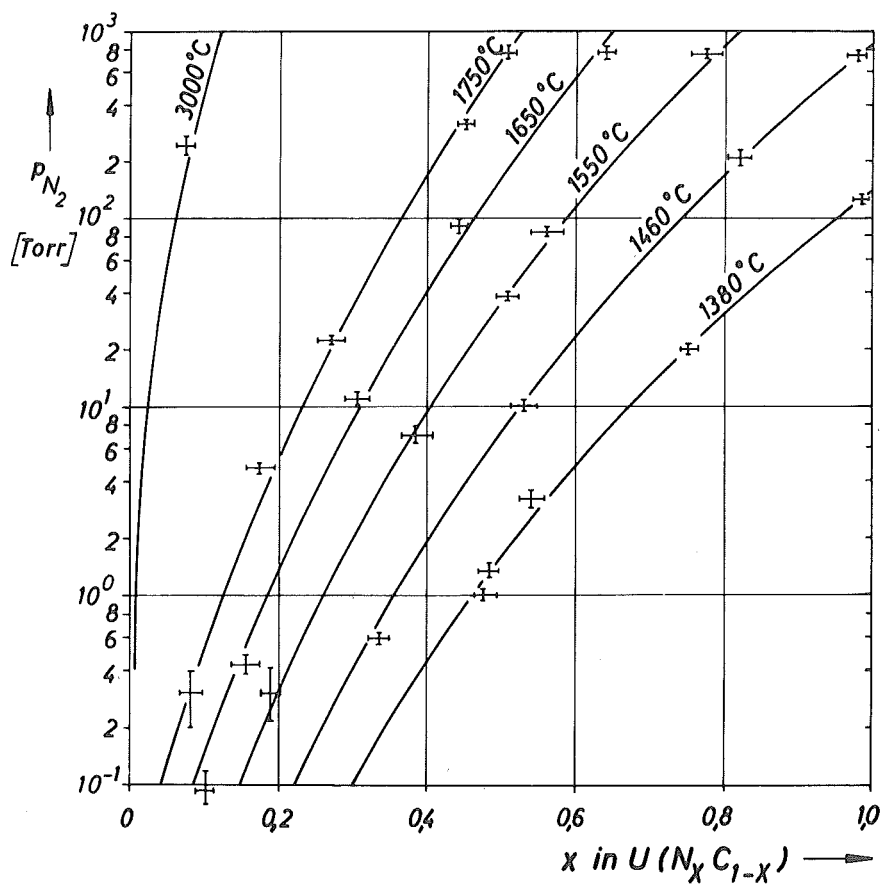


Abb. (23) Der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs als Funktion der Zusammensetzung des $U(C,N)$ -Mischkristalls bei Kohlenstoffüberschuß für verschiedene Temperaturen.

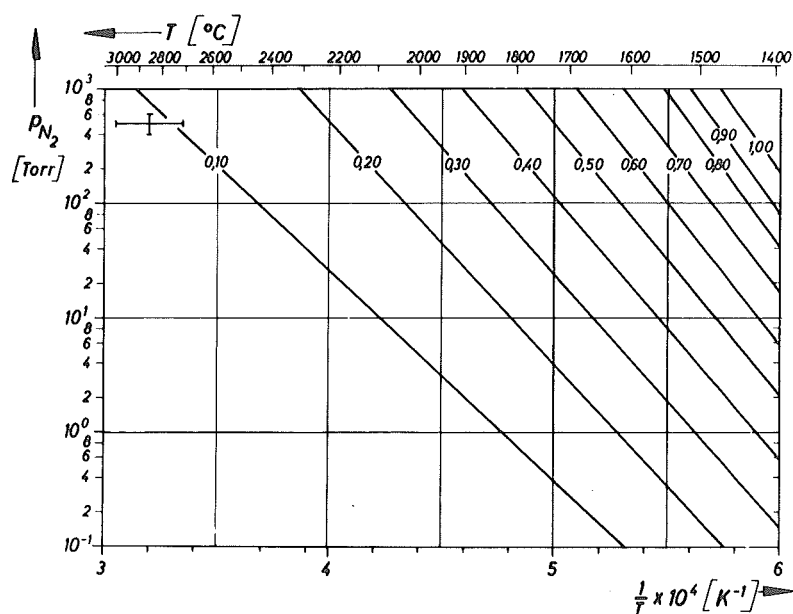


Abb. (24) Die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes vom Stickstoff der $U(C,N)$ -Mischkristalle verschiedener Zusammensetzungen im Kohlenstoffüberschuß.

Tabelle 12

Zusammen- setzung x in $U(C_xN_{1-x})$	$\Delta H^\circ(x)$ (Kcal) Mol N_2	ΔS° cal/grad · Mol N_2	$\Delta G^\circ(x)$ Kcal/Mol N_2							
			1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	2000°C	2300°C	2600°C
0,9	+ 86,3	+ 28,0			+ 33,8	+ 31,0	+ 28,4	+ 22,8	+ 14,8	+ 6,7
0,8	+ 95,3	+ 37,8		+ 29,9	+ 25,9	+ 22,0	+ 18,3	+ 10,6	- 0,8	
0,7	+ 100,8	+ 43,4	+ 28,1	+ 23,8	+ 19,4	+ 15,0	+ 10,7	+ 2,0		
0,6	+ 106,0	+ 49,2	+ 23,6	+ 18,7	+ 13,9	+ 8,9	+ 4,2			
0,5	+ 111,0	+ 54,8	+ 19,2	+ 14,0	+ 8,6	+ 3,2				
0,4	+ 115,8	+ 59,6	+ 15,9	+ 10,0	+ 4,1					
0,3	+ 120,2	+ 64,4	+ 12,4	+ 6,0	- 0,3					
0,2	+ 124,2	+ 68,5	+ 9,4	+ 2,4						
0,1	+ 128,0	+ 72,2	+ 7,1	0,0						
0,0	+ 131,6	+ 76,0	+ 4,4							
+ 3 %			+ 10 %							

turen (oberhalb 1800°C) extrapoliert werden darf.

Die thermodynamischen Größen $\Delta H_{(x)}^{\circ}$, $\Delta G_{(x)}^{\circ}$ und $\Delta S_{(x)}^{\circ}$ wurden aus diesen Gleichgewichtsmessungen der Reaktion (39) ermittelt und in Tab. 12 zusammengestellt. Es sei noch erwähnt, daß bei diesen Messungen als Ausgangssubstanz stets Uranmonocarbide benutzt wurde.

Einige Anwendungen dieser Messungen können z.B. sein:

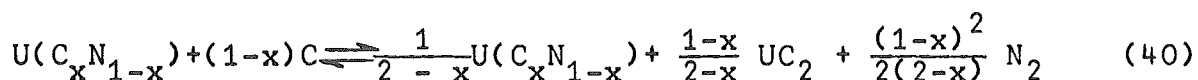
- I. Die Reduktion der Sauerstoffverunreinigungen in Urancarboniden zu Kohlenmonoxid und damit die Sauerstoffbestimmung dieser Verbindungen (siehe Kap. 4.35).
- II. Die Herstellung von Urancarbonitriden aus $[\text{UO}_2 + (2+x) \text{C}]$ -Gemischen.

Die Reduktion von UO_2 läuft wesentlich schneller und quantitativ ab, wenn ein Überschuß an Kohlenstoff für diese Reaktion vorhanden ist. Diesen Überschuß kann man durch Variation der Herstellungsbedingungen leicht erhalten. Jedem $\text{U}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ entspricht eine Gleichgewichtstemperatur (T) und ein Stickstoffdruck (p_{N_2}). Aus Abb. (23) folgt, daß ein $\text{U}(\text{C}_{\bar{x}}\text{N}_{1-\bar{x}})$ mit $\bar{x} < x$ bei kleineren Temperaturen oder höheren N_2 -Drucken existiert. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entsteht also ein Kohlenstoffüberschuß $(\bar{x}-x)\text{C}$, welcher zur schnellen und quantitativen Reduktion von UO_2 führt.

Bei Anwendung höherer Temperaturen bilden sich dagegen kohlenstoffreichere Mischkristalle, und die Reaktion kann aus Mangel an Reduktionsmittel nicht bis zum Ende verlaufen. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß Uranmononitrid aus einem Gemisch ($\text{UO}_2 + 2\text{C}$) im Stickstoffstrom nicht frei von UO_2 erhalten werden kann. Für die o.g. Voraussetzung darf die Temperatur von 1380°C nicht überschritten werden. Bei dieser Temperatur ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß eine vollständige Reduktion aus kinetischen Gründen nicht erreicht werden kann.

III. Beim Heißpressen von Uranmononitrid bzw. Urancarbonitriden im Vakuum diffundiert Kohlenstoff aus der Graphitmatritze zur Probe, und es bildet sich ein inhomogenes Produkt. Man kann in diesem Fall durch Arbeiten unter dem entsprechenden Gleichgewichtsdruck die Diffusion von Kohlenstoff vermeiden und auf die Anwendung von viel teureren Matritzen wie z.B. aus Wolframcarbid verzichten.

Oberhalb 2000°C wurde bei der Reaktion von Uranmonocarbide mit Stickstoff an Stelle von Graphit UC_2 beobachtet. Bei diesen Temperaturen ist das Urandicarbide vermutlich stabiler als der entsprechende $U(C,N)$ -Mischkristall, so daß der sonst bei tiefen Temperaturen gebildete Kohlenstoff mit einem Teil des $U(C,N)$ -Mischkristalls reagiert und sich UC_2 nach folgender Reaktion bildet:



Bei der Nitrierung von Uranmonocarbide ist der Anteil an UC_2 im Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung des Mischkristalles abhängig. Bei noch höheren Temperaturen nähert sich diese der Zusammensetzung des Uranmonocarbid an, d.h. x nähert sich dem Wert 1 und der Anteil an UC_2 nähert sich dem Wert Null.

Beim Nitrieren von UC_2 ist das Reaktionsprodukt unterhalb 2000°C ähnlich zusammengesetzt wie bei der Verwendung von UC als Ausgangssubstanz. Bei höheren Temperaturen als 2000°C bilden sich drei Phasen, nämlich $U(C,N)$, UC_2 und ein Kohlenstoffüberschuß aus der Mischkristallbildung. Nach dem Phasengesetz muß dieses System, im Gleichgewicht mit Stickstoff, den Freiheitsgrad 1 besitzen. In diesem Fall ist die Zusammensetzung des Mischkristalls nur von der Temperatur und nicht von dem Stickstoffdruck abhängig. Dieser Gleichgewichtsdruck ist durch die Temperatur gegeben. Man kann daraus entnehmen, daß man durch Evakuieren, d.h. durch Zerstörung des Gleichgewichtes, die Produkte leicht denitrieren kann. Diese Überlegungen konnten aus apparativen Gründen nicht nachgeprüft werden.

3.35 Überlegungen zur O_2 -Bestimmung in Uran-Carbiden durch $U(C,N)$ -Mischkristallbildung.

a) Problemstellung

Die Kenntnis des genauen Sauerstoffgehaltes ist bei den bekannten Urancarbiden UC , U_2C_3 und UC_2 aus folgenden Gründen erforderlich: Einmal werden durch den Sauerstoffgehalt die Grenzen des Stabilitätsbereiches der U_2C_3 bzw. UC_2 -Phase beeinflusst^{52, 55)}, zum anderen können bei hohen Arbeitstemperaturen im Innern eines UC -Brennelementes die als UO_2 bzw. $U(C,O)$ -Mischkristall vorliegenden Sauerstoffverunreinigungen mit der Carbidmatrix unter Bildung von freiem Uran und CO reagieren. Durch Legierungsbildung wäre eine Beschädigung des metallischen Hüllmaterials denkbar. Die Bestimmung des Sauerstoffs in Urancarbiden erfolgte vor allem nach dem konventionellen Heißeextraktionsverfahren. Hierbei wurde in allen Fällen die Platinbadmethode⁵⁶⁻⁵⁹⁾ verwendet.

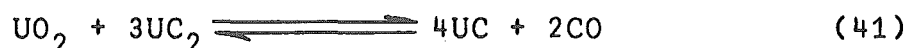
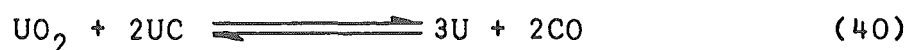
Untersuchungen von H. Nickel, J. Rottmann, H.J. Stöcker und A. Köster-Pflugmacher²⁸⁾ wurden aus kostentechnischen Gründen mit Hilfe von Fe , Co bzw. Ni als Badmetall und Fe als Kapselmaterial durchgeführt. Bei allen diesen Methoden wird der Sauerstoff als CO aus dem Bad extrahiert und durch Vakuum bzw. Inertträgergastransport volumetrisch bzw. coulometrisch bestimmt. Bei der letzten Methode verwendet man Argon als Trägergas. Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei Verwendung von Metallbädern bei hohen Temperaturen ($\sim 2000^\circ C$) Schwierigkeiten in Folge von Graphitausscheidung bei der Entgasung der Proben auftreten. Wahrscheinlich wird auch die regelmäßige quantitative Ausbeute verhindert. Daraus ergibt sich die Frage, ob man ohne Metallbad den Sauerstoff als Kohlenmonoxid aus den Proben extrahieren und bestimmen kann. Hierbei wurde untersucht, inwieweit Stickstoff als Trägergas geeignet ist, wobei er nicht nur als Transportmittel der Reaktionsprodukte (CO), sondern auch als Reaktionspartner dienen soll.

b) Thermodynamische Abschätzung

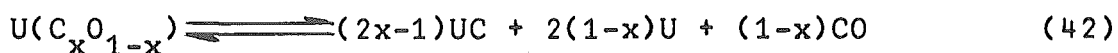
Bei der Reduktion des Sauerstoffs zu CO im Urancarbid dient das

mit Kohlenstoff gesättigte Metallbad als Transportmittel für den Reduktor (C) zum geschmolzenen Carbid.

In einer badfreien Methode kann der als UO_2 gebundene Sauerstoff nach den Reaktionen (40) bzw. (41) unter Bildung von Kohlenmonoxid reduziert werden.



In Wirklichkeit ist der Sauerstoff in den Urancarbiden als U(C,O) -Mischkristall gebunden und seine Umsetzung zum CO läuft nach folgender Reaktion ab:

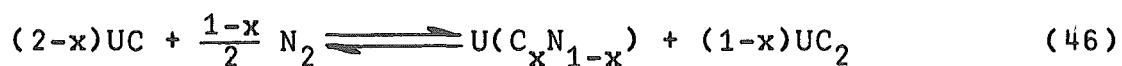
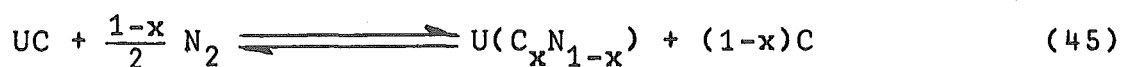


Der CO-Zersetzungsdruck dieser Reaktion ist aber sehr stark von der Zusammensetzung des U(C,O) -Mischkristalles abhängig, und es ist leicht zu verstehen, daß man im Falle des Uranmonocarbides eine quantitative Reduktion bei der Analysentemperatur nicht erreichen kann.

Unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas wird das Urandioxid nach folgenden Reaktionen reduziert:



Tatsächlich aber bildet sich, wie man schon in Kap. 4.34 gesehen hat, ein U(C,N) -Mischkristall, dessen Zusammensetzung unter 1 Atm. Stickstoffdruck von der Temperatur abhängt. Durch die Zwischenreaktion



entstehen Kohlenstoff bzw. UC_2 , welche den Sauerstoff der Urancarbid zu CO reduzieren. Das geschieht nach den Reaktionen (24) (Seite 48) und (41). Das gebildete Uranmonocarbid reagiert weiter mit Stickstoff, so daß zum Schluß ein Gemisch von $U(C,N)_2$ und bzw. UC_2 entsteht.

Es gibt leider keine Daten für die Berechnung des CO-Druckes bei der Reduktion einer $U(C,O)$ -Verbindung. Wir führten jedoch thermodynamische Berechnungen für die Reaktionen (40), (41), (43) und (44) durch. Dabei ergab sich die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G = f(T)$ aus den bekannten Literaturdaten ^{50, 51, 60} für die entsprechenden Bildungswärmen, Entropien und Wärmekapazitäten. Aus der freien Reaktionsenthalpie wurde dann nach der Beziehung

$$\Delta G_{(T)}^0 = - R T \ln k_p \quad [16]$$

die Gleichgewichtskonstante der jeweiligen Reaktion ermittelt. Diese entspricht in den vorliegenden Fällen direkt dem Partialdruck (p_{CO}), da bei den untersuchten heterogenen Systemen entweder nur CO als gasförmiger Partner entstand oder die Reaktion im Stickstoffstrom unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde. Aus dem p-T-Diagramm (Abb. 25) lassen sich die theoretischen Reaktionsabläufe für die betrachteten Systeme deutlich verfolgen.

Auf diese Weise erhält man natürlich ein angenähertes Bild vom tatsächlichen thermochemischen Geschehen, weil kinetische Probleme, wie beispielsweise der Gasdiffusionsprozeß in Urancarbiden und die Bildung von $U(C,N)$ -Verbindungen (Kap. 3.35) nicht berücksichtigt wurde. Bei den zu untersuchenden Carbiden handelt es sich entweder um geschmolzenes oder dichtgesintertes Material, so daß eine spontane CO-Entbindung verhindert wird. Als Folge läßt sich bei den erreichbaren Ofentemperaturen keine vollständige Reduktion des UO_2 unter vertretbaren Extraktionszeiten (z.B. maximal 30 min) erzielen. Das gilt vor allem bei Verwendung von Argon als Trägergas, wie die Ergebnisse in Abb. 25 beweisen. Bei den Reaktionen (40) bzw. (41) erreicht der CO-Partialdruck 1 Atm. erst bei Temperaturen von etwa

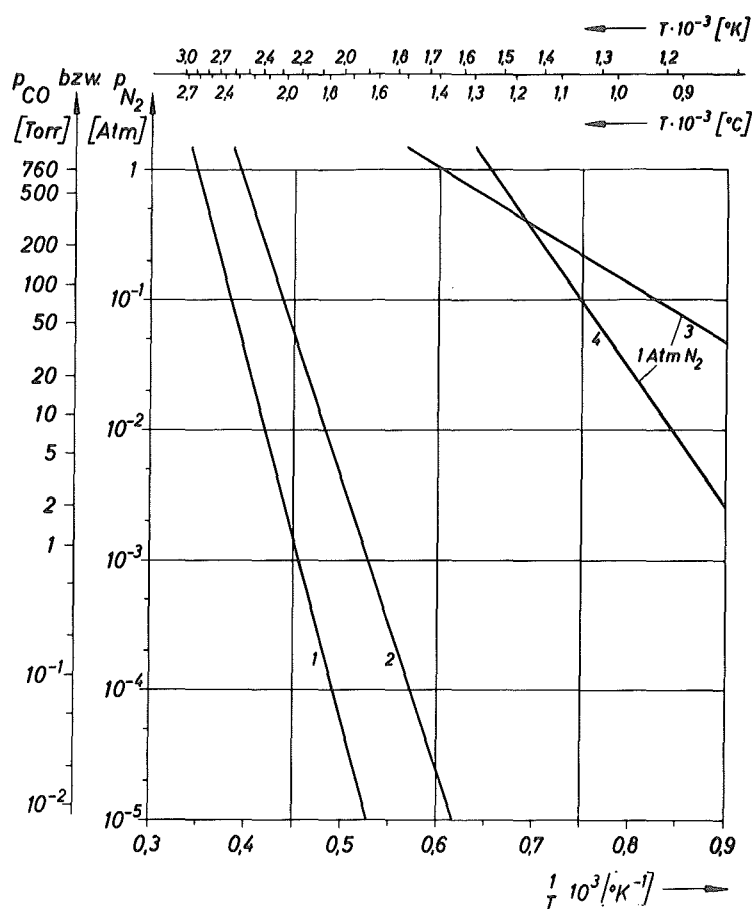


Abb. (25) Der Partialdruck p_{CO} bzw. p_{N_2} als Funktion der Temperatur für die Reaktionen



2600° bzw. 2270°C. Eine badfreie O_2 -Analyse läßt sich hier bei den vorliegenden technischen Möglichkeiten (Ofentemperatur maximal 2000° bis 2100°C) im Argonstrom nicht durchführen. Erfolgreicher dürfte dagegen die Heißextraktionsmethode im Hochvakuum sein, denn nach den theoretischen Daten beträgt der CO-Partialdruck für die betrachteten Reaktionen bei einer Arbeitstemperatur von 2000°C etwa 0,6 Torr bei Reaktion (40) bzw. 25 Torr bei Reaktion (41). Dabei verläuft die Reaktion nach (40) unter Zwischenbildung von $\text{U}(\text{C}_x\text{O}_{1-x})$, dessen quantitative Zersetzung noch ungünstiger liegen sollte, parallel zum Ver-

halten von $U(C,N)$ -Mischkristallen. Unter wesentlich günstigeren Bedingungen werden das UO_2 bzw. die $U(C,O)$ -Mischkristalle in der Carbidmatrix reduziert, wenn im Stickstoffstrom gearbeitet wird. Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen zeigen, daß der Stickstoff unter Bildung von UN bzw. $U(C,N)$ -Mischkristallen an der Reaktion teilnimmt.

Tatsächlich wird bei diesen Bedingungen infolge der ungenügenden Gasdiffusionsgeschwindigkeit selbst bei sehr langen Extraktionszeiten kein quantitativer Sauerstoffabbau erzielt. Obwohl durch das vermutlich intermediär gebildete U_2N_3 und dessen Zersetzung das Material poröser wird, wird der Reduktionsprozeß dadurch nicht begünstigt.

Aus den eigenen experimentellen Ergebnissen (Kap. 4.34) geht hervor, daß bei den Reaktionen (45) und (46) mit zunehmender Temperatur x in $U(C_xN_{1-x})$ größer wird und sich asymptotisch dem Wert 1 nähert. Die Temperaturen müssen also so gewählt werden, daß einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase genügend groß ist, daß aber andererseits x solche Werte besitzt, um einen genügenden Überschuß an Reduktionsmittel (C bzw. UC_2) für eine schnelle und quantitative Umsetzung des vorhandenen Sauerstoffs zu CO zur Verfügung zu stellen. Bei diesen Reaktionen muß man noch berücksichtigen, daß die Bildung eines $U(N_{1-x-y}C_xO_y)$ -Mischkristalls möglich ist.

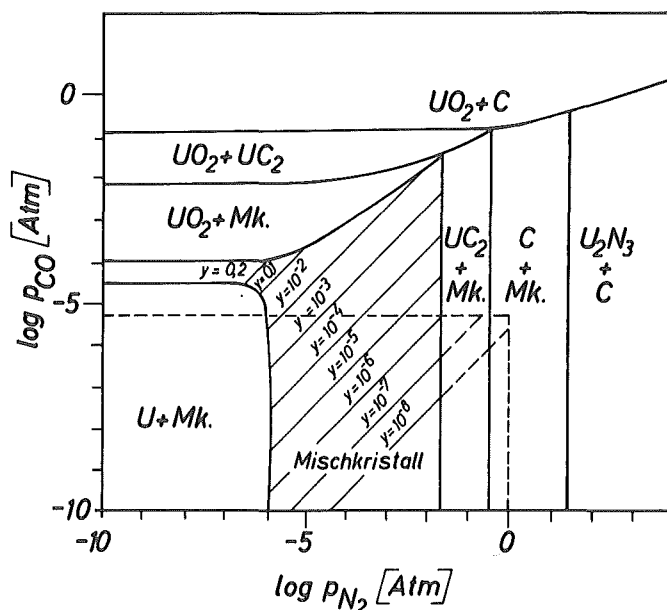


Abb.(26) Das U-C-N-O Phasendiagramm bei 2000°K als Funktion des CO- und N_2 -Gleichgewichtsdruckes ($x_C - y_O = 0,4$)

In Abb. (26) ist das U-C-N-O-Phasendiagramm bei 2000°C in Abhängigkeit von N_2 - bzw. CO-Druck, wie es von S. Imoto und H.J. Stöcker⁴⁸⁾ für den Fall $x = y + 0,4$ gerechnet wurde, dargestellt. Bei der Bestimmung des Sauerstoffes in Urancarbiden hängt die erreichte Reinheit des Mischkristalls von den jeweiligen Partialdrucken des N_2 und CO ab. Da man bei diesem Verfahren stets im N_2 -Strom von 1 Atm. arbeitet, bedeutet es, daß die Sauerstoffverunreinigungen im Stickstoff, die bei den vorliegenden Temperaturen mit dem Graphit des Heizelementes und des Tiegels zu CO reagieren, den Restsauerstoffgehalt im Mischkristall vorgeben. Durch Verwendung von nachgereinigtem Stickstoff beträgt der CO-Partialdruck im Stickstoff am Ofenausgang ca. $5,5 \cdot 10^{-6}$ Atm. Zeichnet man den $\log p_{\text{CO}}$ -Wert sowie den N_2 -Partialdruck von 1 Atm. als $\log p_{\text{N}_2}$ in Abb. 26 ein (gestrichelte Linien), gibt der Schnittpunkt der beiden Linien die entsprechende Zusammensetzung des Systems an. Unter den gegebenen Bedingungen liegt in diesem Zweiphasengebiet neben dem $\text{UN}_{1-x-y}\text{C}_x\text{O}_y$ noch freier Kohlenstoff vor. Wie man weiterhin aus der Abb. (26) ersieht, enthält der Mischkristall dann nur noch einen extrem niedrigen Sauerstoffgehalt ($y < 10^{-7}$ entsprechend einem O_2 -Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ ppm). Geht man - wie im vorliegenden Fall - von UC aus, dann wird der O_2 -Rest in der Probe noch geringer, da die Relation $x = y + 0,4$ jetzt in der Nähe des $x = y + 1$ liegt, wobei y gegen Null geht. Das bedeutet, daß sich diese Methode sehr gut zur Bestimmung von Sauerstoffverunreinigungen in Urancarbiden eignen sollte.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde experimentell⁶¹⁾ durch die Ergebnisse mehrerer Analysenserien bestätigt, die unter vergleichbaren Bedingungen mit Hilfe des Vakuumheißeextraktionsverfahrens und der Argon-Trägergasmethode gewonnen wurden.

Da man bei diesem neuen Verfahren ohne Badmetall arbeitet, bieten sich gegenüber den anderen Heißeextraktionsverfahren folgende Vorteile:

- 1) Der störende Einfluß der Graphitausscheidung in der Badflüssigkeit auf die Probenlösungs- und Entgasungsvorgänge entfällt.

- 2) Verluste an Analysengas durch Getterung an verdampftem Badmetall werden vermieden.
- 3) Sowohl die Möglichkeit mehrfacher Benutzung der Graphittiegel als auch der Verzicht auf Kapsel- und Badmaterialien wirkt sich bei Serienuntersuchungen kostensparend aus.

Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode ist nicht nur auf die Sauerstoffanalyse in Uranverbindungen beschränkt. Alle die Elemente, deren Oxide mit Kohlenstoff im Stickstoffstrom unter Bildung beständiger Nitride bzw. Carbonitride und CO reagieren, lassen sich auf diese Weise analysieren.

5. Die Stickstoffbestimmung in keramischen Uranverbindungen.

5.1 Literatur-Übersicht

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit und der Identifizierung der verschiedenen Phasen war die Kenntnis des genauen Stickstoffgehaltes der Reaktionsprodukte Voraussetzung. Die bekannten N_2 -Analysenverfahren sind in ihrer konventionellen Arbeitsweise für die Stickstoffbestimmung in den keramischen Uranverbindungen ungeeignet, so daß eine Modifizierung dieser Methoden erforderlich war.

Lathouse und Mitarbeiter ⁶²⁾ erzielten nach der Kjeldahl-Methode zufriedenstellende Ergebnisse bei der Stickstoffbestimmung von UN und U_2N_3 durch Auflösen dieser Substanzen in einem Gemisch von verdünnter HCl unter Zusatz von Kupferselenat und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Unter den gleichen Bedingungen bestimmten Anderson und Langford ⁶³⁾ geringe Stickstoffgehalte im Urandioxid im Konzentrationsbereich von 50 - 1000 ppm mit einer relativen Standardabweichung von $\sigma_{rel} = \pm 3 \%$.

Sinclair und Mitarbeiter ⁶⁴⁾ weisen dagegen darauf hin, daß die Anwendung von Kupferselenat bei der N_2 -Spurenbestimmung in UO_2 und PuO_2 zur Stickstoffminderbefunden führt.

Millner und Mitarbeiter ⁶⁵⁾ untersuchten auch die Möglichkeit für die Anwendung des Kjeldahl- und Dumas-Verfahrens zur N_2 -Bestimmung in Urannitriden. Hier wird ebenfalls die Meinung vertreten, daß bei Lösungsversuchen in HCl durch das Kupferselenat N_2 -Verluste auftreten. Diese Autoren lösten das Uranmonotrid mit konz. Salzsäure, der einige Tropfen HF zugegeben waren. Höhere Nitride ($UN_{1,5}$ bis $UN_{1,7}$) sind dagegen schwerer löslich. Zu ihrer Auflösung setzten die gleichen Autoren ein H_2SO_4 -Kupferselenatgemisch ein, das längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt werden mußte. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus der Dumasmethode zeigte bei UN eine gute Übereinstimmung, bei UN_{1+x} mit $x > 0,5$ hingegen wurden nach dem Kjeldahlverfahren meist zu niedrige N_2 -Gehalte gemessen. Für beide Verfahren geben die Autoren eine relative Standardabweichung von $\sigma_{rel} = \pm 0,5 \%$ an.

Das Dumasverfahren wurde zur N_2 -Analyse in Urannitriden in modifizierter Form von verschiedenen Autoren eingesetzt ^{32, 66-68}). Nach Rodden ⁶⁶) wird dabei die Analysensubstanz mit der zur Oxydation erforderlichen Kaliumchloratmenge vermischt und erhitzt. Bei dieser Arbeitsweise können Abweichungen vom stöchiometrischen $KClO_3$ -Zusatz zu einem Mehr- oder Minderbefund an Stickstoff führen. Werden dagegen die stickstoffhaltigen Verbindungen mit CuO versetzt und im CO_2 -Strom geglüht ^{67,68}), läßt sich der N_2 -Gehalt in UN_{1+x} -Verbindungen ($0 < x < 0,7$) mit einem σ_{rel} von 0,5 bis 1 % bestimmen.

Zur Vollständigkeit sei noch auf eine Arbeit von Taylor und McMurtry ⁴⁶) verwiesen: hierbei werden die Nitride mit KOH im Stahlrohr bei $500 - 700^\circ C$ geschmolzen und der N_2 -Gehalt aus dem entstehenden Ammoniak ermittelt. Aufgrund dieser sich teils widersprechenden Ergebnisse bei Anwendung eines Verfahrens oder im Vergleich mit anderen Methoden wurden die eigenen Untersuchungen durchgeführt. Diese Arbeit befaßt sich im einzelnen mit:

- 1) dem Vakuumheißextraktionsverfahren,
- 2) der Kjeldahlmethode,
- 3) dem Dumasverfahren.

5.2 Versuchsbedingungen

5.21 Probenvorbereitung

Als Analysenmaterial wurden UN_{1+x} ($0,50 < x < 0,75$) hergestellt wie in Kap. 2.23, $U(C_x N_{1-x})$ hergestellt wie in Kap. 4.34 und UC (vorreagiert, siehe Kap. 4.21) verwendet.

Die Probenvorbereitung wie z.B. Zerkleinern, Homogenisieren, Pressen usw. fanden unter Argon-Atmosphäre in einer Glove-Box statt, da alle diese Verbindungen mehr oder weniger luftempfindlich sind.

5.22 Apparative Ausrüstung und Analysendurchführung

a) Vakuumheißextraktions-Verfahren

Die höheren Urannitride wurden bei 1050°C in der Mikro-Sievert-Apparatur (Abb. 1, Kap. 2) zersetzt. Die bei dieser Behandlung entwickelte Gasmenge wurde in der Gasbürette der Toepler-Pumpe gesammelt und gemessen. Die Proben-einwaage wurde so gewählt, daß das entwickelte N_2 -Volumen etwas weniger als eine volle Gasbürette betrug.

b) Kjeldahlmethode

Die Probe (ca. 50 mg) wurde in einem Gemisch von 5 ml konz. H_2SO_4 und 10 Tropfen konz. H_2SeO_4 (Fa. Schuchardt), das auf 1:1 verdünnt wurde, gelöst. Für den vollständigen Aufschluß der Proben genügte eine Temperaturbehandlung von 30 min Dauer auf dem Sandbad. Eine Kjeldahl-Apparatur (Firma Ströhlein) wurde zur Destillation verwendet. Die Lösung wurde mit 50 ml 25 %iger NaOH alkalisiert und der abdestillierte Ammoniak in einer Vorlage von 25 ml n/100 H_2SO_4 absorbiert. Für N_2 -Gehalte kleiner als 1 w/o wurde die NH_4^+ - Ionenkonzentration im Destillat nach Zusatz von 4 ml KNa-Tartrat und Nessler-Reagenz photometrisch bestimmt. Die Extinktion wurde dabei mit dem Photometer ELKO II (Firma Zeiss) unter Verwendung von S 42 E Filter gemessen.

c) Dumasverfahren

Die Bestimmung des N_2 -Gehaltes nach Dumas erfolgte mit einer Apparatur der Firma Ströhlein. In der Schemazeichnung (Abb. 27) sind neben der Anordnung des Ofen- und Analysenteiles auch die Arbeitstemperaturen sowie die zur Gasreinigung verwendeten Chemikalien eingetragen. Das Gerät setzt sich im wesentlichen aus einem Reaktionsofen und zwei Reinigungsöfen (in beiden Fällen Quarzrohre) und dem Azotometer mit einer Meßeinrichtung für Mikrovolumina zusammen. Als Träger- und Reaktionsgas wurde Reinst-Kohlensäure (Firma Rommenhoeller) verwendet.

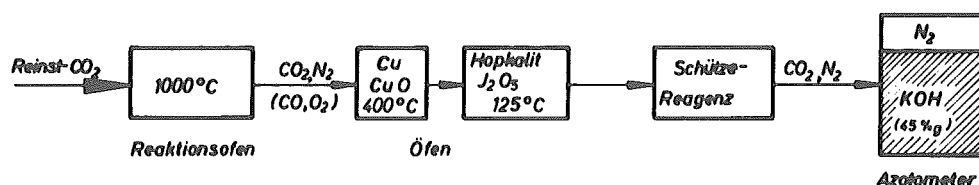


Abb. (27) Schematische Darstellung der Dumas-Apparatur

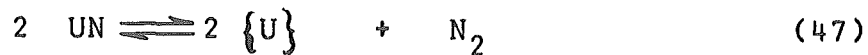
5.3 Theoretische Betrachtungen und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

5.31 Vakuumheißextraktions-Verfahren

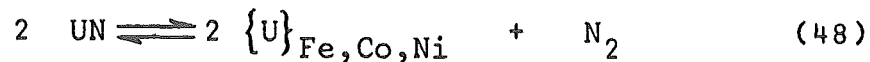
Die Vakuumheißextraktionsmethode dient vor allem zur Bestimmung von Sauerstoffverunreinigungen in den verschiedensten Materialien. Die zu analysierenden Proben werden hierbei in einem kohlenstoffgesättigten Metallbad gelöst, wobei der oxidisch gebundene Sauerstoff durch thermochemische Reaktion bei Temperaturen zwischen 1700°C und 2000°C in Kohlenmonoxid überführt wird. In den meisten Fällen läßt sich mit dieser Methode gleichzeitig eine Stickstoffbestimmung verbinden, da unter diesen Arbeitsbedingungen ein großer Teil der Nitride thermisch gespalten wird. Die N_2 -Analyse erfolgt dann auf mikrovolumetrischem Wege nach der chromatographischen Trennung der extrahierten Reaktionsgase.

Es soll zunächst durch thermodynamische Berechnung die Frage diskutiert werden, ob die Heißextraktionsmethode zur Bestimmung der N_2 -Verunreinigungen in den keramischen Uranverbindungen geeignet ist. Betrachtet man hier nur das UN, so können folgende Reaktionstypen in Betracht gezogen werden:

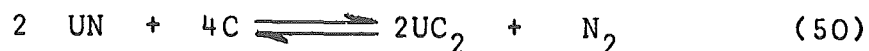
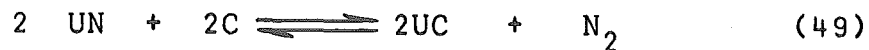
- 1) Das UN wird im Metallbad gemäß Gl. (47) thermisch in die Elemente zerlegt:



2) Die Reaktion verläuft wie unter (47). Das flüssige Uranmetall wird jedoch zusätzlich in der Schmelze des Metallbades gelöst:



3) Das Nitrid reagiert mit dem Kohlenstoff, der im Metallbad gelöst ist, unter Bildung von UC bzw. UC_2 und N_2 :



Der aus thermodynamischen Daten ^{51, 60)} berechnete jeweilige Partialdruck p_{N_2} dieser Reaktion ist in Abb. (28) als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei der Berechnung der möglichen Carbidbildung wurde wegen der Ähnlichkeit der Daten nur die Reaktion zu UC_2 berücksichtigt. Man nimmt hierbei an, daß die Reaktion in Lösung thermodynamisch wie zwischen zwei festen Phasen abläuft. Aus Mangel an entsprechenden Literaturwerten konnte bei Reaktion (48) nur die Legierungsbildung von metallischem Uran mit Eisen diskutiert werden. ⁷¹⁾ Wie die Ergebnisse (Abb. 28) zeigen, werden die höchsten N_2 -Partialdrucke bei den Reaktionen (48) und (50) erhalten. Das kann aber darauf zurückgeführt werden, daß die freie Reaktionsenthalpie sowohl bei der Lösung des flüssigen Urans im Fe-Bad als auch bei der Carbidbildung stark negativ ist.

Aufgrund dieser Überlegungen dürfte der Stickstoffdruck beim UN-Abbau unter Legierungsbildung (Gl. 48) bereits bei einer Temperatur von etwa 1850°C 1 Atm. erreichen. Nach der Gl. (49), d.h. bei der Reaktion zum Carbid, wird der N_2 -Zersetzungsdruck erst bei etwa 2200°C 1 Atm. erreichen, bei der thermischen Zersetzung des Mononitrides sogar erst bei einer Temperatur von etwa 2700°C ³⁴⁾. Wird bei einer Temperatur von 2000°C extrahiert, so ist bei den Reaktionen (48) und (50)

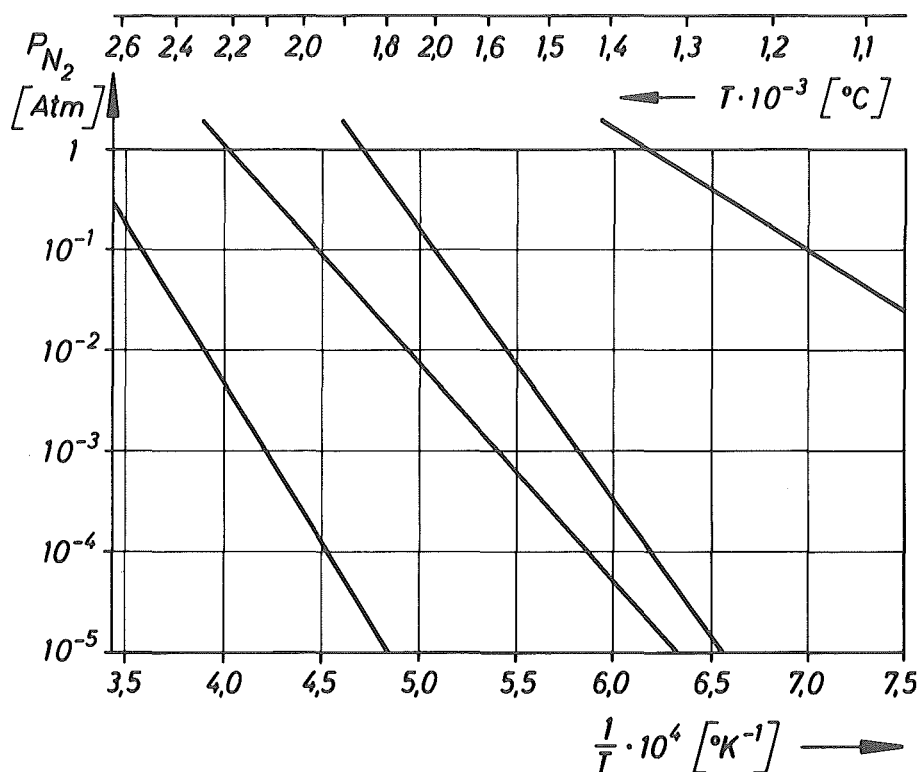
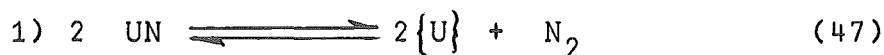


Abb. (28) Der Partialdruck p_{N_2} als Funktion der Temperatur

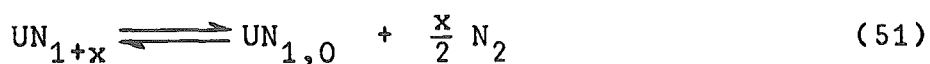


theoretisch mit einem Partialdruck p_{N_2} von 0,1 Torr bzw. etwa 100 Torr zu rechnen. Da der Arbeitsdruck 10^{-5} Torr beträgt, sollte eine quantitative N_2 -Extraktion selbst dann noch möglich sein, wenn der UN-Abbau nach Gl.(47) erfolgt. Tatsächlich waren jedoch die experimentell ermittelten Ergebnisse nicht befriedigend. ⁷¹⁾

Ein Grund dafür ist, daß die betrachteten Reaktionsabläufe im Metallbad durch die Bildung von Carbonitriden kompliziert werden. Im Kohlenstoffüberschuß ist die Stabilität dieser Carbonitride größer als die des Mononitrids, wie schon in Kap. 4.34 gezeigt wurde, so daß unter den verwendeten Arbeitsbedingungen eine

quantitative Stickstoffentbindung erschwert wird. Da zum anderen bei der hohen Temperatur von 2000°C nach längeren Arbeitszeiten das Metallbad stark mit Kohlenstoff übersättigt wird, kommt es zu beachtlichen Graphitausscheidungen. Als Folge ist eine extreme Viskositätszunahme zu beobachten. Wie H. Nickel, J. Rottmann, H.J. Stöcker und A. Köster-Pflugmacher²⁸⁾ zeigen konnten, wird dadurch das Einbringen der Analysesubstanz in die Badflüssigkeit erschwert bzw. z.T. sogar verhindert. Weiterhin ist bekannt⁶⁹⁾, daß eine schnelle Entgasung durch Bildung von Gasblasen nur dann vor sich geht, wenn der Gleichgewichtsdruck p_{N_2} in der Schmelze den außen herrschenden Gesamtdruck um mehr als 10 Torr übersteigt. Bestätigt wird die Wirksamkeit dieser Fehlerquellen dadurch, daß innerhalb einer Analysenserie mit zunehmender Arbeitszeit die extrahierten N_2 -Ausbeuten geringer werden. Aus diesen Gründen kann eine quantitative Bestimmung des Stickstoffs in Urannitriden bzw. Carbonitriden nicht nach der Vakuumheißextraktionsmethode erfolgen.

Wie der Stickstoffzersetzungsdruck des U_2N_3 in Kurve (4), Abb. 28 beweist, kann dagegen eine partielle N_2 -Zersetzung der höheren Urannitride im Vakuum bei ca. $1000^{\circ} - 1300^{\circ}\text{C}$ zu dem stabilen Uranmononitrid erfolgen. Diese Messungen entsprechen vermutlich dem Gleichgewichtsdruck von Stickstoff mit der UN- und der hexagonalen Uranitrid-Phase. Die höheren Nitride (mit der Mn_2O_3 -Struktur) sind im Vergleich zu der β -Phase noch instabiler, so daß die Zersetzung zu Uranmononitrid nach Reaktion (51) für alle Urannitride mit $0 < x < 0,8$ gilt.



Diese Tatsache bildet die Grundlage der N_2 -Bestimmungsmethode für die höheren Urannitride nach der Heißextraktionsmethode. Zur Durchführung dieser Stickstoffanalyse wurde die Substanz in der Sievert-Apparatur (Abb. 1) im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr) auf 1050°C erhitzt und aus dem extrahierten N_2 -Volumen die Zusammensetzung des Nitrids ermittelt.

Zur Korrektur mußte der O_2 -Gehalt der Probe berücksichtigt werden. Dieser Sauerstoff liegt in U_2N_3 als UO_2 vor. In UN wird Sauerstoff als UO gelöst bis zu einer Sauerstoffkonzentration von ca. 3000 ppm. Bei höheren Sauerstoffgehalten liegt der überschüssige Sauerstoff als freies UO_2 vor.

Dieses Verfahren eignet sich nicht für kohlenstoffhaltige Proben, da der Kohlenstoff unter den Extraktionsbedingungen mit dem gebildeten Uranmononitrid reagiert und kein definiertes Produkt bildet.

5.32 Kjeldahlmethode

Anfangs wurde die von Lathouse und Mitarbeitern⁶²⁾ beschriebene Arbeitsweise verwendet. Dabei ergab sich, daß vor allem die höheren Urannitride in dem verwendeten $HCl-H_2SiF_6-CuSeO_4$ -Gemisch z.T. unvollständig und sehr langsam gelöst werden. Die dann ermittelten N_2 -Ergebnisse lagen deutlich unterhalb der theoretischen Werte und zeigten eine hohe Standardabweichung. Als Ursache dieses N_2 -Minderbefundes wird eine gewisse Teiloxydation der gebildeten Ammoniumionen durch Chlor bzw. Fluor- aus dem Säuregemisch entstanden- vermutet.

Die Urannitride sind im Gegensatz zu den Nitriden anderer Metalle nicht hydrolisierbar. Es liegt vermutlich daran, daß die chemische Bindung zwischen Metall und Nichtmetall vorwiegend homöopolaren Charakter besitzt. Man muß also die Urannitride unter die gleichzeitige Wirkung einer Säure und eines Oxydationsmittels setzen, um sie zu lösen. Als Nebenreaktion tritt aber die Zersetzung des Nitrids unter N_2 -Abspaltung auf. Diese Nebenreaktion ist umso stärker, je stärker das verwendete Oxydationsmittel ist. Für die N_2 -Bestimmung nach Kjeldahl muß eine Säure mit milder oxydierender Wirkung verwendet werden, welche das Urannitrid löst. Es wurde deshalb eine Reihe von Lösungsgemischen auf ihre Eignung für das vorliegende Problem geprüft. Die günstigsten Ergebnisse (N_2 -Ausbeute, rel. Standardabweichung, Auflösungs-geschwindigkeit) erzielten wir beim Lösen der Nitride in heißer Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Selen-säure. Dieses Gemisch eignet sich im Gegensatz zu anderen ver-wendeten Mitteln für alle Urannitride und -carbonitride.

5.33 Das Dumasverfahren

Zur Stickstoffanalyse in den untersuchten Kernbrennstoffen wurde auch die Dumasmethode herangezogen. Diese Arbeitsweise ist zwar normalerweise langwierig, doch führt sie sowohl bei der Analyse hoher N_2 -Konzentrationen als auch bei der von Spurengehalten in den verschiedensten Substanzen zu sehr genauen Ergebnissen. Sie sollte deshalb bei den vorliegenden Untersuchungen vor allem als Kontrollanalysemethode herangezogen werden.

Bei den hochgesinterten UN- bzw. U(C,N)-Verbindungen handelt es sich um sehr harte und spröde Produkte. Da alle diese Verbindungen noch luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, ist die Vorbereitung der Probe für die Dumasanalyse (Pulverisieren und mit CuO Mischen) sehr schwierig.

Die in der Stahlindustrie übliche Arbeitsweise gibt keine befriedigenden Ergebnisse. Bei diesem Verfahren wird das Analysenmaterial in einer oxidierend wirkenden Bleiboratschmelze bei einer Temperatur von etwa 1000°C gelöst, der entbundene Stickstoff im CO_2 -Strom aus der Reaktionszone entfernt und nach chemischer Trennung - wie bei der Dumasmethode üblich - über KOH-Lösung volumetrisch bestimmt.

Bei der Analyse der Urannitride ergab es sich, daß die Analysensubstanz in der Bleiboratschmelze unbefriedigend gelöst wird und daß die N_2 -Blasen wegen der hohen Viskosität der Schmelze nur sehr langsam in das Trägergas aufsteigen. Als nächstes wurde durch eine thermodynamische Abschätzung die Frage untersucht, inwieweit CO_2 als Oxydationsmittel der Urannitride und Carbide ausreicht, damit man auf die Vorbereitung der Probe mit CuO verzichten kann.

Betrachtet wurden dabei folgende Reaktionen:

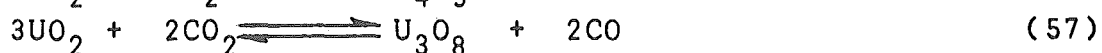
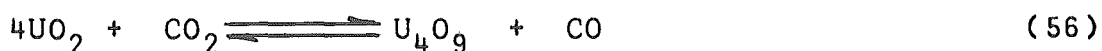
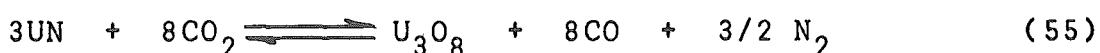
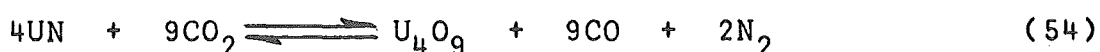
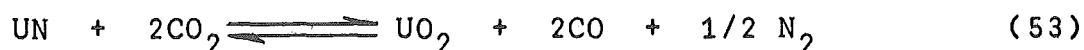
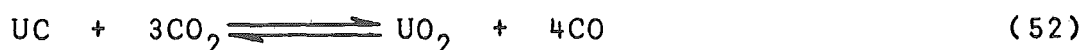


Tabelle 13

Probe		Stickstoffgehalt w/o			Bemerkungen
Nr.	Substanz	Vakuumheiß- extraktion	Kjeldahl	Dumas	
1	UN _{1,656}	8,61 \pm 0,01	8,48 \pm 0,14	8,55 \pm 0,05	0,35 Gew. % O ₂
2	UN _{1,742}	8,98 \pm 0,01	8,98 \pm 0,09		0,40 Gew. % O ₂
3	UN		5,22 \pm 0,08	5,42 \pm 0,08	Probe 3 bzw. 4 nach Heißextraktion aus den Proben 1 bzw. 2
4	UN		5,18 \pm 0,06		
5	U(C,N)		4,22 \pm 0,08	4,55 \pm 0,04	a _O = 4,898 u. ca.0,025%O ₂
6	U(C,N)		1,12 \pm 0,02	1,10 \pm 0,02	a _O = 4,948 u. ca.0,005%O ₂
7	UC		0,00212 \pm 0,00011	0,00236 \pm 0,00006	vorreagierte UC-Pellets

In Abb. (29) sind die berechneten Daten der freien Reaktionsenthalpie gegen die Temperatur aufgetragen. Wie man aus den Kurven ersieht, weist ΔG für die Reaktionen 52-55 bereits bei Zimmertemperatur negative Werte auf. Das bedeutet, daß in jedem Fall die Reaktionen in Richtung zur Oxidbildung begünstigt sind. Obwohl die freie Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur negativere Werte annimmt, liegt die günstigste Reaktionstemperatur bei etwa 1000°C . Einerseits erfolgt bei dieser Temperatur bereits eine schnelle Oxydation, zum anderen ist die Sinterung noch unbedeutend.

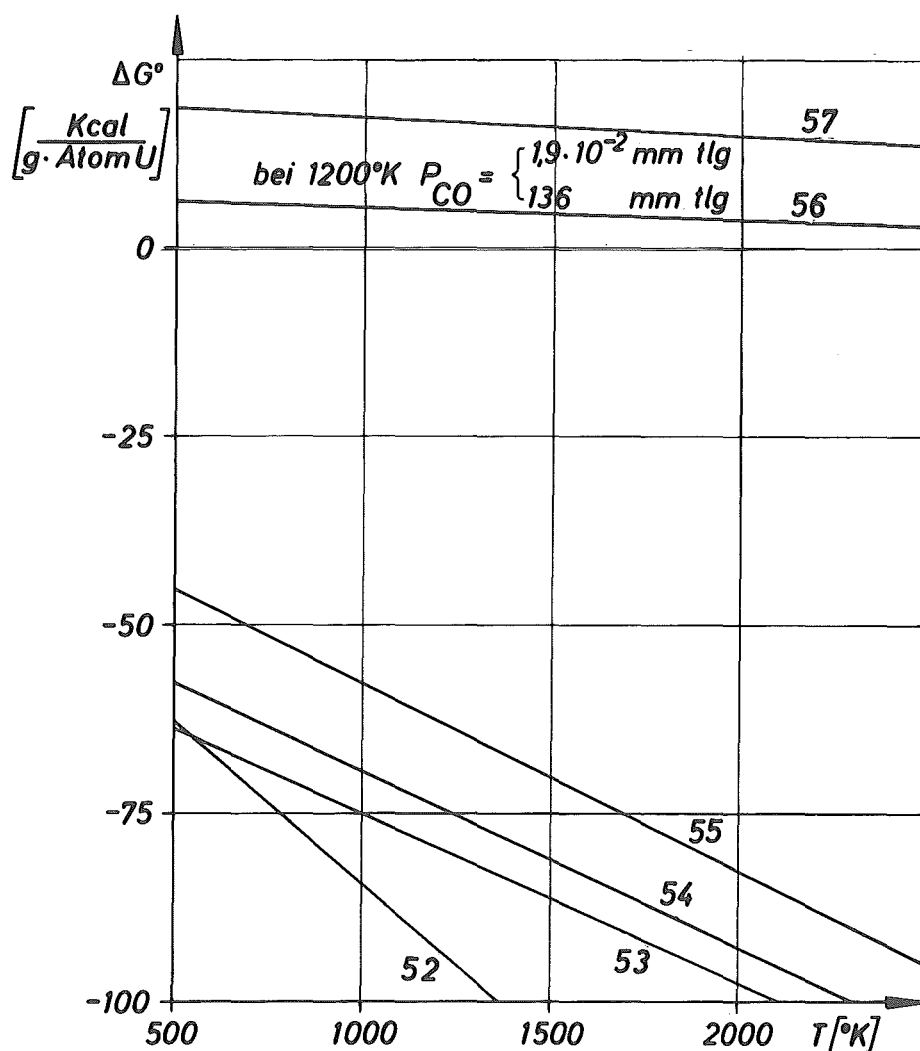


Abb. (29) Die freie Enthalpie der Reaktionen 52 - 57 als Funktion der Temperatur

Bei höheren Temperaturen verlangsamt dieser Sinterprozeß - besonders bei U-N-Verbindungen - den kontinuierlichen N_2 -Abbau, während die Durchlässigkeit des Quarzrohres den Blindwert erhöht.

Durch röntgendiffraktometrische Messungen wurden die Reaktionsabläufe verfolgt. Es ergab sich, daß entsprechend der theoretischen Forderung die Oxydation der Nitride, Carbonitride und Carbide zur Bildung von Uranoxiden führt. Und zwar wurde jeweils nach kurzer Reaktionszeit ein Oxid mit der kubischen Kristallstruktur von U_4O_9 beobachtet. Dieses wurde dann bei längerer Glühdauer in die orthorhombische U_3O_8 -Phase überführt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Oxydationsversuchen an UN von Bugl und Bauer.⁷⁰⁾ Diese Verbindung ist aufgrund ihrer Phasenbreite nicht immer stöchiometrisch. Die beobachtete U_4O_9 -Bildung wird auch aus der thermodynamischen Abschätzung deutlich. Bei den verwendeten Arbeitstemperaturen ist die freie Enthalpie für die Reaktionen (56) und (57) positiv. Der CO-Partialdruck bei der Oxydation von UO_2 zum U_4O_9 im CO_2 -Strom beträgt bei $1200^\circ K$ 136 Torr, während für die Reaktion zum U_3O_8 ein P_{CO} von nur $1,9 \cdot 10^{-2}$ Torr errechnet wurde. Beim Arbeiten in strömendem CO_2 wird das gebildete CO stets aus der Reaktionszone entfernt. Da sich also kein Gleichgewicht einstellen kann, wird das UO_2 zuerst zu U_4O_9 oxydiert und wenn der Partialdruck des Kohlenmonoxids im Kohlendioxid kleiner als $1,9 \cdot 10^{-2}$ Torr wird, wird letzteres weiter in U_3O_8 übergeführt. Das bei den Oxydationsreaktionen entstehende Kohlenmonoxid stört die volumetrische N_2 -Bestimmung nicht, da es mit Hilfe des Hopkalits und des zusätzlich eingesetzten Schütze - Reagens' (Jodpentoxid auf Kieselgel) quantitativ zu CO_2 oxydiert wird.

Stickstoff wird in der U_3O_8 -Phase nicht gelöst. Diese Tatsache wurde im Oxidationsprodukt (U_3O_8) dieses Verfahrens überprüft. Nach der Kjeldahl-Methode konnten in diesem Produkt keine Spuren von Stickstoff nachgewiesen werden.

5.34 Vergleich der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus der Analyse einiger stickstoffhaltiger Uran-

verbindungen sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Die Proben wurden so gewählt, daß der Stickstoffgehalt im ganzen Konzentrationsbereich lag.

Nur die Proben Nr. 1 und Nr. 2 konnten mit der Vakuumheißextraktionsmethode analysiert werden. Die erhaltenen x-Werte dieser UN_{1+x} -Urannitride konnten direkt aus dem gemessenen Volumen des extrahierten N_2 berechnet werden. Diese Werte stimmen mit den angegebenen N : U-Verhältnissen überein. In Tab. 13 sind dagegen die Stickstoffkonzentrationen der Proben unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes angegeben.

Die Proben Nr. 3 und Nr. 4 sind die nach Bestimmung des Stickstoffs mittels der Heißextraktionsmethode erhaltenen Produkte entsprechend den Proben Nr. 1 und Nr. 2.

Der nach der Kjeldahl-Methode bestimmte Stickstoffgehalt dieser Proben (3 und 4) entspricht genau der Differenz zwischen der Stickstoffkonzentration der Ausgangssubstanzen, die nach der Kjeldahlmethode bestimmt wurden, und dem entsprechenden N_2 -Volumen bei der Zersetzung dieser Proben zu Uranmononitrid. Uranmononitrid enthält theoretisch 5,55 % Stickstoff. Die analytisch gefundenen Werte weichen davon ab. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes der Proben findet man, daß die Proben Nr. 3 und Nr. 4 stöchiometrische UN-UO-Mischkristalle sind. Darauf sind auch frühere Annahmen ²²⁾ über die nicht-stöchiometrische Zusammensetzung des Uranmononitrides zurückzuführen.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse aller Proben ergibt sich, daß das Dumasverfahren im allgemeinen etwas höhere Werte als die Kjeldahl-Methode liefert. Da bei der hydrolytischen Wirkung des Säuregemisches kein ungelöster Rest der Probe zurückbleibt, kann man annehmen, daß die nach der Kjeldahl-Methode gefundenen Werte dem tatsächlich gebundenen Stickstoff entsprechen. Der festgestellte Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß nach dem Dumasverfahren neben dem chemisch gebundenen Stickstoff noch der adsorbierte Stickstoff gemessen wird.

Bei den Proben Nr. 5 und Nr. 6 handelt es sich um Produkte der Reaktion zwischen UC und N_2 oberhalb 1400°C . Die Reaktionstemperatur war für Probe Nr. 5 1530°C , für Probe Nr. 6 1770°C . Probe Nr. 5 wurde unter 1 Atm. Stickstoffdruck hergestellt, während bei der Probe Nr. 6 ein Ar- N_2 -Gemisch mit 1 % Stickstoff benutzt wurde, d.h. der Partialdruck von Stickstoff war

7 - 8 Torr. Diese Bedingungen entsprechen im Gleichgewicht einer Zusammensetzung des Mischkristalles, die die Gitterkonstante dieser Probe verständlich macht. Um aus dem N_2 -Gehalt der Probe die Zusammensetzung des Mischkristalles zu bestimmen, muß man berücksichtigen, daß die Probe eine Zusammensetzung $U(C_x N_{1-x}) + (1-x)C$ besitzt. Außerdem muß man jeweils noch den Sauerstoffgehalt dieser Proben berücksichtigen, der in beiden Fällen nicht identisch ist.

Als Probe 7 wurde sog. vorreagiertes UC benutzt. Nach der Kjeldahl-Methode konnte man hier die kleine NH_4^+ -Konzentration nur colorimetrisch ermitteln. Die Übereinstimmung mit den aus dem Dumasverfahren ermittelten Werten ist auch in diesem Konzentrationsbereich sehr gut.

6. Zusammenfassung

A) Gleichgewichtsmessungen im System U-N

Nach Literaturangaben enthält das System Uran-Stickstoff folgende Verbindungen: Uranmononitrid, Diurantrinitrid und Urandinitrid. Es ist ferner bekannt, daß U_2N_3 (Mn_2O_3 -Struktur) und UN_2 (CaF_2 -Struktur) eine lückenlose Mischkristallreihe miteinander bilden.

In der vorliegenden Arbeit wurden im Phasengebiet $UN_{1,5+x}$ ($x < 0,5$) die Gleichgewichtsdrucke in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung bestimmt und daraus die thermodynamischen Größen ΔG° , ΔH° und ΔS° der Lösung von einem Mol N_2 in dieser Phase für verschiedene Zusammensetzungen errechnet. Die Untersuchung wurde durch Messungen im Hochdruckbereich erweitert. Unter 200 Atm. N_2 bei $400^\circ C$ wurde ein Nitrid mit der Zusammensetzung $UN_{1,80}$ erhalten. Aus dem Verlauf der Isothermen im $\log p_{N_2} = f(x)$ Diagramm geht hervor, daß Urandinitrid nicht existiert und daß die in der Literatur angegebene Verbindung UN_2 eine unterstöchiometrische Zusammensetzung aufweist. Durch Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung wurde die Zusammensetzung der Produkte kontrolliert.

Durch röntgenographische Untersuchungen wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Mischkristalls von der Zusammensetzung bestimmt, und zwar nimmt bei wachsendem Stickstoffgehalt die Gitterkonstante ab.

Aus den Röntgenuntersuchungen sauerstoffhaltiger $UN_{1,5+x}$ -Proben wurde eine begrenzte Löslichkeit von Sauerstoff als UO_2 in dieser Phase festgestellt. Die Löslichkeit beträgt etwa 5 % UO_2 . Wie Vergleichsmessungen der Stickstoff-Gleichgewichtsdrucke an Proben mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten zeigten, wird die Stabilität der Nitride durch gelösten Sauerstoff erhöht. Auf diesen Einfluß der Sauerstoffverunreinigungen sind wahrscheinlich die Widersprüche zwischen

den in der Literatur angegebenen thermodynamischen Werten zurückzuführen.

B) Hexagonales Urannitrid

Die hexagonale Phase im U-N-System - das sog. β -Diurantrinitrid - wurde in röntgenographisch reinem Zustand hergestellt. Aus der N_2 -Bestimmung mehrerer Proben geht hervor, daß die Zusammensetzung zwischen U_3N_4 und U_2N_3 liegt. Diese Phase ist also nicht - wie bisher angegeben - eine Modifikation der α - U_2N_3 -Phase (Mn_2O_3 -Struktur), deren Zusammensetzung stöchiometrischem oder überstöchiometrischem Diurantrinitrid entspricht, sondern eine eigene Verbindung.

Eine Umwandlung nach dem Schema



mit einem Umwandlungspunkt gibt es nicht, da die zwei Phasen unterschiedliche Zusammensetzungen besitzen.

Die gemessenen Gitterkonstanten $a^0 = 3,698 \pm 0,002 \text{ \AA}$

$$c^0 = 5,839 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung konnte nicht beobachtet werden.

C) Das quasibinäre UC-UN-System

Uranmonocarbide und -mononitrid bilden eine lückenlose Mischkristallreihe.

U(C,N)-Mischkristalle wurden einerseits durch Erhitzen von UO_2 und Kohlenstoff im N_2 -Strom, andererseits durch thermische Zersetzung von Gemischen aus UN und Kohlenstoff im Vakuum hergestellt. Die Sauerstoffverunreinigungen der Urancarbide und -carbonitride werden beim Erhitzen im Stickstoffstrom in Kohlenmonoxid überführt, wie thermodynamische Überlegungen gezeigt haben.

Auf diese Weise kann man leicht sauerstofffreie Produkte erhalten.

Die Stabilität der Mischkristalle in Gegenwart von Kohlenstoff wurde durch Messungen der Gleichgewichtsdrucke bestimmt. Aus der Abhängigkeit des Stickstoffdruckes von der Temperatur und der Zusammensetzung des Mischkristalles wurden, ähnlich wie im System $\text{UN}_{1,5+x}\text{-N}_2$, die thermodynamischen Größen ΔH° , ΔG° und ΔS° für die Lösung von einem Mol N_2 in UC-UN-Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung errechnet.

D) Stickstoffbestimmung in Urannitriden und -carbonitriden

Für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der verschiedenen Reaktionsprodukte wurden das Kjeldahl- und das Dumasverfahren modifiziert und eine neue Heißextraktionsmethode entwickelt.

Bei der Kjeldahl-Methode hat sich ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure mit 5 % Selensäure am besten zur Auflösung der Urannitride und -carbonitride bewährt.

Die N_2 -Bestimmung nach dem Prinzip der Vakuumheiextraktion eignet sich nur für höhere Urannitride. Diese gehen im Vakuum bei 1050°C durch Abspaltung von N_2 in Uranmononitrid über. Der abgespaltene Stickstoff wird volumetrisch bestimmt.

Ein Vergleich dieser beiden Verfahren mit der Dumasmethode zeigte gute Übereinstimmung.

L i t e r a t u r

- 1) "Gmelins Handbuch der anorg. Chemie", 55, (Uran), 107, Verlag Chemie, Berlin, (1936)
- 2) Rammelsberg, C.: Pogg. Ann., 55, 323, (1842)
- 3) Moissan, H.: Compt. rend., 122, 276 und 1092, (1896)
- 4) Heussler, O.: Z. anorg. Chem., 154, 353, (1926)
- 5) Kohlschütter, V.: Lieb. Ann., 317, 166, (1901)
- 6) Golani, A.: Compt. rend., 137, 383, (1903)
- 7) Hardtung, H.: Dissert. Hannover TH (1912)
- 8) Miner, C.G.: A.P. 1631544 (1922)
- 9) Rundle, R.E., N.C. Baenziger, A.S. Wilson und R.A. McDonald: J. Am. Chem. Soc., 70, 99, (1948)
- 10) Kempter, C.P. und R.O. Elliott: J. Chem. Phys., 30, 1524, (1959)
- 11) Olson, W.M. und R.N.R. Mulford: J. Phys. Chem., 67, 952, (1963)
- 12) Bugl, J. und A.A. Bauer: J. Am. Ceram. Soc., 47, 425, (1964) bzw. BMI-Report-1692
- 13) Vaughan, D.A.: J. Metals, 8, 78, (1956)
- 14) Trzebiatowski, W., R. Troc und J. Leciejewicz: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 10, 395, (1962)
- 15) Benz, R. und M.G. Bowman: J. Am. Chem. Soc., 88, 264, (1966)
- 16) "Strukturbericht", 2, 38, Akad. Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig (1928-1932)
- 17) Mallet, M.W. und A.F. Gerds: J. Electrochem. Soc., 102, 292, (1955)
- 18) Spedding, F.H., A.S. Newton, J.C. Warf, O. Johnson, R.W. Nottorf, I.B. Johns und A.H. Daane: Nucleonics, 4, [1] , 4, (Jan. 1949)
- 19) Rundle, R.E., N.C. Baenziger, A.S. Newton, A.H. Daane,

- T.A. Butler, I.B. Johns, W. Tucker und P. Figard:
 "The Chemistry of Uranium", TID-5290, paper 6, Seite 53,
 Herausg. I.S. Katz und E. Rabinowitsch (1958)
- 20) Moreau, C. und J. Philippot: Compt. rend., 253, 1100, (1961)
- 21) Bessonow, A.F. und W.G. Wlasow: Fizika Metallov Metallovedeniye, 14, 478, (1962)
- 22) Thümmeler, F., G. Ondracek und K. Dalal:
 Z. Metallkde, 56, 535, (1965)
- 23) Newton, A.S.: "The Chemistry of Uranium" TID-5290, paper 9,
 Seite 74, Herausg. I.S. Katz und E. Rabinowitsch (1958)
- 23a) Francis, K.E. und N. Hodge: AERE-R 3710
- 24) Haber, F. und H.C. Greenwood: Z. Elektrochemie, 21, 241, (1915)
- 25) Trzebiatowski, W. und R. Troc: Bull. Acad. Polon. Sci.,
 Ser. sci. chim., 12, 681, (1964)
- 26) Didchenko, R. und F.P. Gortsema: Inorg. Chem., 2, 1079, (1963)
- 27) Sievert, A.: Z. Phys. Chem., 60, 169, (1907)
- 28) Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker und A. Köster-Pflug-
 macher: Z. anal. Chem., 209, 226, (1965)
- 29) Scribner, B.F. und H.R. Mullin: J. research Nat. Bur. Stand.,
 R.P. 1753, 37, 379, (1946)
- 30) Battelle Memorial Institut, Report CT-2700 (1944)
- 31) Lapat, P.E. und R.B. Holden: AIME-Symposium on Compounds of
 Interest in Nuclear Reactor Technology, (Nuclear Metallurgy),
10, 225, (1964) bzw. Report UCN-5060
- 32) Dell, R.M. und M. Allbutt: AERE-R 4253 (1963)
- 33) Clark, A.M.: "Ammonia", A.D. 1874 No. 4308 (14. Dez. 1874)
- 34) Bugl, J. und A.A. Bauer: AIME-Symposium on Compounds of
 Interest in Nuclear Reactor Technology, (Nuclear Metallurgy),
10, 215, (1964)
- 35) Zachariasen, W.F.: Acta Cryst., 2, 288, (1949) bzw. AECD-2090
- 36) Evans, P.E.: J. Am. Ceram. Soc., 45, 305, (1962)
- 37) Price, C.E. und I.F. Warren: Inorg. Chem., 4, 115, (1965)
- 38) Austin, A.E. und A.F. Gerds: BMI-1272 (Juni 1958)

- 39) Counsell, J.F., R.M. Dell und J.F. Martin:
Trans. Far. Soc., 62, 1736, (1966), (Ref. 16)
- 40) Katsura, M., S. Imoto und T. Sano:
J. Nucl. Sci. Techn., 1, 22, (1964)
- 41) Williams, J. und R.A.J. Sambell: J. Less-Common Metals,
1, 217, (1959)
- 42) Chubb, W. und D.L. Keller: AIME-Symposium of Compounds of
Interest in Nuclear Reactor Technology, (Nuclear Metallurgy),
10, 565, (1964)
- 43) Street, R.S. und T.N. Waters: J. Less-Common Metals, 5,
259, (1963)
- 44) Anselin, F., G. Dean, R. Lorenzelli und R. Pascard:
"Carbids in Nuclear Energy", Vol. 1, Seite 113
Macmillan and Co. Ltd. London (1964)
- 45) Williams, J., R.A.J. Sambell und D. Wilkinson:
J. Less-Common Metals, 2, 352, (1960)
- 46) Taylor, K.M. und C.H. McMurtry: ORO-400 (Febr. 1961)
- 47) Hanson, L.A.: Report NAA-SR - 8388 (1963)
- 48) Imoto, S. und H.J. Stöcker: "Symposium on thermodynamics
with emphasis on nuclear materials and atomic transport
in solids", Wien (22. - 27. 7. 1965), IAEA SM - 66/14, 533,
(1965)
- 49) Nickel, H.: Nukleonik, 8, 366, (1966)
- 50) Kubaschewski, O. und E.L.L. Evans: "Metallurgische Thermo-
chemie", V.E.B. - Verlag Technik, Berlin (1959)
- 51) Rand, M.H. und O. Kubaschewski: AERE - R 3487 (1960)
- 52) Schubbs, W. und R.F. Dickerson: Ceram. Bull., 41, 564, (1962)
- 53) Henney, J., D.T. Livey und N.A. Hill: AERE - R 4176 (1963)
- 54) Imoto, S., T. Sano, Y. Takada, K. Yamamoto, K. Wanatabe,
T. Isoda und H. Uchikoshi:
"Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Seite 7, Macmillan
and Co. Ltd. London (1964)
- 55) Leitnaker, J.M. und W.G. Witterman: J. Chem. Phys., 6, 1445,
(1962)

- 56) Colombo, A.: EUR, 204 i (1963)
- 57) Emrick, E.R., R.J. Jaworowski und J.R. Potts: PWAC - 367 (1962)
- 58) Taylor, B.L., G.W.C. Milner, F.T. Birks und H.A. Prior:
"Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Seite 457, Macmillan and
Co. Ltd. London (1964)
- 59) Taylor, B.L. und H.A. Prior: AERE - R 4216 (1963)
- 60) Sloman, H.A., C.A. Harvey und O. Kubaschewski:
J. Inst. Metals, 80, 391, (1951/52)
- 61) Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker, A. Naoumidis und
A. Köster-Pflugmacher: Z. Anal. Chem., 221, 206, (1966)
- 62) Lathouse, J., F.E. Huber jr. und D.L. Chase:
Anal. Chemistry, 31, 1606, (1959)
- 63) Anderson, H.J. und J.C. Langford:
Anal. Chemistry, 35, 1093, (1963)
- 64) Sinclair, V.M., W. Davies und K.R. Melhuish:
Talanta, 12, 841, (1965)
- 65) Milner, G.W.C., I.G. Jones, D. Crossley und G. Phillips:
AERE - R 4713 (1964)
- 66) Rodden, C.J.: "Anal. Chemistry of the Manhattan Project,"
Seite 208, McGraw Hill, New York (1950)
- 67) Albutt, M., A.R. Junkison und R.G. Carney: AERE - R 4903 (1965)
- 68) Milner, G.W.C., D.H. Rowe, E. Foster und G. Phillips:
AERE - R 4644 (1964)
- 69) Kraus, Th.: Schweiz. Arch. angew. Techn., 28, 452, (1962)
- 70) Bugl, J. und A.A. Bauer: AIME-Symposium on compounds of
Interest in Nuclear Reactor Technology, (Nuclear Metallurgy),
10, 463, (1964)
- 71) Rottmann, J.: Dissertation TH Aachen (demnächst)

Frau Prof. Dr. A. Köster-Pflugmacher, Herrn Dr. Dr. H.J.Stöcker und Priv.Do. Dr. H. Nickel möchte ich an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen und wichtige Hinweise danken.

Herr Dipl.Chem. J. Rottmann und Dipl.Phys. D. Lummerzheim unterstützten mich bei der Bearbeitung von Teilproblemen.

Meinen Mitarbeitern Herrn A. Schirbach und J. Greiling danke ich für ihre fleißige Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

